UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

BAND 128 SEPTEMBER 1952 HEFT 2

Nov 10 '52

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Laboratoire de Chimie Physique, Institut Pasteur, Paris

Klevens, H. B., Löslichkeitsbeeinflussung und Ordnungs-Unordnungs-Zustände in Waschmittellösungen (mit 5 Abb.) 61

Aus dem physikalischen Institut und aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Theimer, O. und F. Moser, Über die Auswertung von Zermahlungsexperimenten mit Hilfe von Zermahlungsfunktionen (mit 5 Abb.) 68

Aus dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb, Jugoslavien

Dvornik, I. und E. Herrmann, Über den Mechanismus der aggregierenden Wirkung von Mehl oder Stärke auf das disperse System Rotschlamm in Aluminatlösung (mit 10 Abb.) 75

Höppler, F. (Medingen b. Dresden), Messungen des rheologischen und thixotropen Verhaltens von Bentonitsuspensionen (mit 8 Abb.) 87

Schaaffs Werner (Berlin-Siemensstadt), Untersuchungen an Liesegangschen Ringen (mit 12 Abb.) 92

László, Z. (Budapest), Weitere Versuche zur Elektroosmose im Wechselfeld (mit 4 Abb.) 100

Tagungsberichte

Schreiner, H. (Graz/Österreich), Bericht über das 1. PLANSEE-SEMINAR „De re metallica" Reutte/Tirol, 22. bis 26. Juni 1952 102

Bücherbesprechungen 105

Referate 106

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 128 September 1952 Heft 2

Aus dem Laboratoire de Chimie Physique, Institut Pasteur, Paris

Löslichkeitsbeeinflussung und Ordnungs-Unordnungs-Zustände in Waschmittellösungen *)

Von H. B. Klevens **)*

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Mai 1952)

In Lösungen von anionisch oberflächenaktiven Agentien wie z. B. Kaliumdodekankarbonat (KC_{12}) und kationisch oberflächenaktiven Stoffen wie z. B. Dodezylammoniumchlorid (DDA), beide mit 12 Kohlenstoffatomen in ihren Paraffinketten, wurden ausgeprägte Verschiedenheiten hinsichtlich einzelner Eigenschaften beobachtet. Diese Unterschiede wurden durch die Annahme gedeutet, daß der Ordnungsgrad in den Mizellen dieser zwei Waschmittel nicht der gleiche ist (1). Die kritischen Mizellenkonzentrationen (CMC) betragen 0,025 M für KC_{12} und 0,013 M für DDA; diese verschiedenen Werte lassen sich erklären, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das DDA-Molekül ungefähr um 1 Kohlenstoffatom länger ist als das KC_{12}-Molekül. Dieser Längenunterschied ist hinreichend für die Erklärung der Tatsache, daß die Werte für die kritischen Mizellenkonzentrationen sich ungefähr um den Faktor 2 unterscheiden.

Die Tatsache, daß das Paraffinkettenion im DDA ungefähr 1,2 Å länger ist als im KC_{12}, ist allerdings nicht hinreichend, um die ausgeprägten Unterschiede zu erklären, die bei anderen Eigenschaften beobachtet wurden, z. B. gelegentlich der Untersuchung mit Röntgenstrahlen, der Leitfähigkeit und der Mizellengewichte. Wenn man nämlich die spezifische Leitfähigkeit als eine Funktion der Konzentration aufträgt — diese Daten kann man aus veröffentlichten Werten für die Äquivalentleitfähigkeit ableiten (2, 3) —, so ergeben sich 2 Gruppen von geraden Linien für jede Reihe, die sich bei der kritischen Mizellenkonzentration schneiden. Der anfängliche Verlauf ist sowohl für DDA als auch für KC_{12} annähernd gleich, aber oberhalb der CMC läßt sich ein stärkerer Abfall für das DDA als für das KC_{12} feststellen. Dies würde darauf hindeuten, daß in der Oberfläche der Mizelle von DDA ein niederer Dissoziationsgrad vorliegt als in der von KC_{12} und daher die Mizelle von DDA weniger gut leitet als die von KC_{12}. Ferner konnte man feststellen, daß bei äquivalenten Konzentrationen der intermizellare Abstand, wie er sich aus Röntgenuntersuchungen ergibt, im Falle des DDA viel größer ist als bei KC_{12} (4) und daß bei Verdünnung dieser Abstand für das kationische Waschmittel viel stärker ansteigt. Diese ausgeprägte Verschiedenheit in den intermizellaren Interferenzen kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Mizellen von DDA einen viel geringeren inneren Ordnungszustand aufweisen als die Mizellen von KC_{12} oder daß die Mizellen von KC_{12} in ihrer gegenseitigen Anordnung viel weitgehender geordnet sind als die des DDA. Es ist wahrscheinlich, daß diese zwei Faktoren notwendig sind, um die beobachteten Unterschiede in den durch Röntgenstrahlen aufgezeigten Eigenschaften zu erklären.

Diese Annahme von Ordnungs-Unordnungs-Zuständen ist ganz schematisch in Abb. 1 dargestellt, die einen Querschnitt durch die aus zwei Schichten aufgebauten

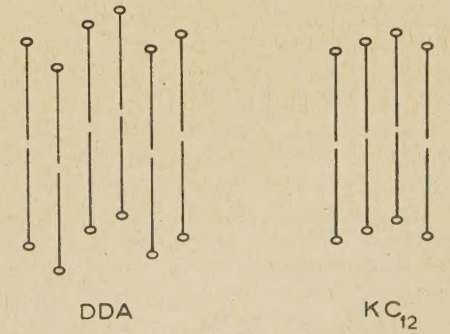


Abb. 1 Schematischer Querschnitt durch Mizellen von Dodezylammoniumchlorid und Kaliumdodekankarbonat, der den verschiedenen Ordnungsgrad der Mizellen veranschaulicht.

*) Übersetzt von Dr. L. Sieg, Darmstadt.

**) Exchange Advanced Research Scholar under the Fulbright Act, USA. 1951/52, Paris, France.

Mizellen darstellt. In diesem Modell liegt eine in höherem Grad reguläre Packung der Paraffinketten in der Mizelle bei dem anionischen Agens vor. Auch die Verteilung der polaren Gruppen in der Oberfläche der Mizelle ist im Falle des kationischen Stoffes viel weniger gleichförmig. Dies würde außerdem auf einen Unterschied in der Zugänglichkeit und Verteilung der Ionen an der Oberfläche der Mizelle hindeuten, welche sich aus den Unterschieden in der Leitfähigkeit oberhalb des CMC klar ergäbe. Da ferner nicht ionisierte oder nicht ionisierbare Zusätze die Tendenz haben, die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in diesen Waschmitteln zu steigern, kann man erwarten, daß sich dies auch in Verschiedenheiten hinsichtlich dieser Eigenschaften in diesen zwei Systemen ausdrückt. Unveröffentlichte Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften von langkettigen Kationen, die in dem Laboratorium von Eric Rideal ausgeführt wurden, deuten auch darauf hin, daß ein großer Unterschied hinsichtlich des Eindringungsvermögens von Ionen in monomolekulare Schichten besteht und daß diese beobachteten Verschiedenheiten auf einen vergleichsweise höheren Grad der Unordnung in der Packung von kationischen Molekülen gegenüber der von langkettigen anionischen Molekülen in der monomolekularen Schicht zurückgeführt werden können (5).

Von P. Debye konnte gezeigt werden, daß die Mizellengewichte bei Zusatz von NaCl bis zu einer Konzentration von 0,05 NaCl linear anwachsen und daß oberhalb dieser Konzentration ein unvermitteltes Anwachsen der Mizellengröße stattfindet (6). Im Gegensatz dazu gibt es bei Konzentrationen von KC_{12} unterhalb 0,15 N einen Bereich, in dem das Mizellengewicht tatsächlich unabhängig vom Elektrolytzusatz ist (7). Bei höheren Elektrolytkonzentrationen tritt dann ein ausgeprägter Anstieg im Mizellengewicht auf. Die bis jetzt vorhandenen Daten genügen noch nicht, um die Konzentration zu definieren, bei welcher dieser Anstieg im Molekulargewicht der Mizellen auftritt, aber es scheint eine Konstante zu sein, die sowohl von den Konzentrationen der Seife als auch des Elektrolyten abhängt.

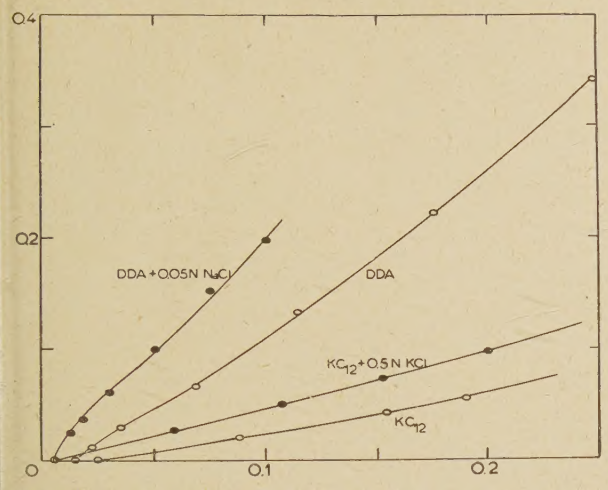
Bisher gibt es nur wenige veröffentlichte Daten (1, 8, 9), welche unmittelbar die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Lösungen von anionischen und kationischen Waschmitteln vergleichen. Es scheint daher von Interesse zu sein, die Löslichkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe in Lösungen dieser zwei Waschmittel ohne Zusatz von Elektrolyten zu bestimmen und zu prüfen, inwieweit die Auffassung eines Vorliegens von Ordnungs-Unordnungs-Zuständen sich auf diese Ergebnisse anwenden läßt. Wenn sich ausgeprägte Unterschiede in den anderen Eigenschaften von DDA und KC_{12} ergeben, wie wir gesehen haben, so ist zu erwarten, daß sich ähnliche Resultate hinsichtlich der löslichkeitsbeeinflussenden Eigenschaften dieser zwei Waschmittel ergeben werden. Die bisher verfügbaren Daten deuten darauf hin, daß keine widerspruchsfreie Beziehung zwischen Mizellenbildung und Löslichkeit des Waschmittels besteht und auch nicht zwischen Mizellenbildung und Löslichkeitsbeeinflussung der Kohlenwasserstoffe in den Waschmittellösungen. Nur ein Beispiel sei hier erwähnt: Sowohl Kalium- als auch Natriumdodekakarbonat besitzen den gleichen Wert für die CMC, aber das Natriumsalz ist viel weniger löslich als das Kaliumsalz, und die Löslichkeitsbeeinflussung (ein Maß dafür sind die je Mol Seife aufgelösten Mole Kohlenwasserstoff) ist im Falle des Natriumsalzes viel höher als im Falle des KC_{12}.

Das Dodezylammoniumchlorid wurde erhalten durch Durchleiten von HCl durch eine äthanolische Lösung von Dodezylamin. Das Amin lag als hochgereinigtes Präparat*) vor und besaß einen scharfen Gefrierpunkt von 28,26° C. Das DDA wurde darauf dreimal aus Äthanol umkristallisiert und vor dem Gebrauch im Vakuum getrocknet. Das KC_{12} wurde erhalten durch Verseifung eines sorgfältig fraktionierten Präparates von Äthyldodekakarbonat und darauf folgende Umkristallisation und Trocknung im Vakuum. Die Grenzen der Löslichkeit oder Sättigung wurden mit Hilfe von Trübungsmessungen (sie verwerten die Bildung von Emulsionströpfchen oberhalb des Sättigungspunktes) oder durch Analyse der Lösungen auf Kohlenwasserstoff festgestellt; im letzteren Falle wurde die Absorption dieser Verbindungen im Ultraviolett in der Gegend von 2500—2600 Å herangezogen.

Löslichkeitsbeeinflussung von Äthylbenzol

Abb. 2 stellt einen Vergleich der Löslichkeit von Äthylbenzol in Lösungen des kationischen DDA mit der in Lösungen des anionischen KC_{12} dar. Für äquimolekulare Konzentrationen ergibt sich, daß die Löslichkeit von Äthylbenzol in DDA viel größer ist als in KC_{12} und daß bei Elektrolytzusatz die Löslichkeit in DDA-Lösungen

*) Bezogen von den Research Laboratories of Armour & Company.



Ordinate: Mole Äthylbenzol in 1000 g Lösung gelöst.
Abszisse: Mole Waschmittel in 1000 g Lösung.

Abb. 2 Löslichkeit von Äthylbenzol in Kaliumdodekankarbonat- und Dodezylammoniumchlorid-Lösungen.

außerordentlich erhöht ist, dagegen nicht ausgeprägt in KC_{12}-Lösungen. Diese Resultate stützen weiter die Auffassung, in der kationischen Mizelle liege eine größere Unordnung vor als in der anionischen, und eine weitergehende Analyse dieser Daten stützt diese Hypothese ebenfalls (s. weiter unten).

Man kann sehen, daß ein ausgeprägter Anstieg in der Kohlenwasserstofflöslichkeit bei niederen Konzentrationen von DDA stattfindet. Wenn die Daten der Löslichkeit als „löslichkeitssteigernde Kraft" gegen die Konzentrationen aufgetragen werden, kann man sehen, daß ein Wendepunkt oder ein Maximum in der Kurve in diesem Bereich niederer Konzentrationen auftritt. Eine Anzahl von Autoren (9) hat diesen Umstand benutzt, um die Existenz von Mizellen verschiedener Größe und Gestalt in diesem Bereich als wahrscheinlich anzunehmen. Experimentelle Methoden, die einen unmittelbaren Beweis liefern würden, wie Lichtstreuung (6) oder Ultrazentrifugierung (1, 7), deuten dagegen nicht auf die Anwesenheit eines hohen Grades von Polydispersität in diesen Systemen hin. Der anfängliche Anstieg kann weiter durch einen hohen Grad von Unordnung in den DDA-Mizellen erklärt werden, und dies stimmt auch besser mit vielen anderen Messungen an diesen Systemen überein.

Wenn man annimmt, daß keine Veränderung im Mizellengewicht mit der Konzentration auftritt, kann man unmittelbar die Zahl der Äthylbenzolmoleküle, die je Mizelle in DDA- und KC_{12}-Lösungen aufgelöst sind, miteinander vergleichen. Diese Konstanz des Mizellengewichtes mit der Konzentration stimmt mit den Befunden bei der Lichtstreuung (6) und bei der Ultrazentrifugierung (7) überein. Dabei ergeben sich Daten, die den in Tab. 1 dargestellten ähnlich sind. Man kann beobachten, daß die Löslichkeiten von Äthylbenzol in diesen beiden Lösungen sich meist um den Faktor 9 unterscheiden.

Tabelle 1

Zahl der je Mizelle gelösten Moleküle Äthylbenzol

Konzentration des Waschmittels (Mole/l)	Konzentration der mizellaren Seife (Mole/l)	Zahl der Mizellen N_m	Zahl der gelösten Moleküle Äthylbenzol N_e	$\frac{N_e}{N_m}$
		Dodezylammoniumchlorid (DDA)		
0,1	0,086	$0{,}93\times10^{21}$	$64{,}9\times10^{21}$	69,5
0,2	0,186	$2{,}02\times10^{21}$	$162{,}0\times10^{21}$	80,3
0,3	0,286	$3{,}09\times10^{21}$	$290{,}0\times10^{21}$	93,5
		Kaliumdodekankarbonat (KC_{12})		
0,1	0,075	$1{,}56\times10^{21}$	$13{,}9\times10^{21}$	8,85
0,2	0,175	$3{,}65\times10^{21}$	$35{,}6\times10^{21}$	9,75
0,3	0,275	$5{,}75\times10^{21}$	$63{,}0\times10^{21}$	10,9
0,4	0,375	$7{,}80\times10^{21}$	$93{,}0\times10^{21}$	11,9

Daß diese Resultate nicht allein auf der Grundlage der beobachteten Differenzen in den Mizellargewichten erklärt werden können, kann man auch auf Grund der folgenden einfachen Berechnungen sehen. Wenn man annimmt, daß der Grad des Eindringens von Äthylbenzol in die Außenschicht der Mizelle vernachlässigbar ist, wie man im Falle von KC_{12} beobachtet hat (10), und wenn man weiter annimmt, daß die Zahl der Waschmittelmoleküle je Mizelle bei der Zugabe von Kohlenwasserstoff nicht zunimmt, wie es die Versuche mit Lichtstreuung beweisen (11), so ist es möglich, den berechneten, in diesen Mizellen für die Lösung von Kohlenwasserstoff verfügbaren Raum zu vergleichen mit dem Volumen, das tatsächlich nötig ist, um die experimentellen Resultate zu ergeben. Für eine zylindrische Mizelle (eine kugelförmige Mizelle gibt ähnliche Resultate) kann man mit 5 Å als Gleichgewichtsabstand zwischen den Paraffinketten berechnen, daß der Querschnitt einer Mizelle 225—255 Å² für KC_{12} und 500 bis 530 Å² für DDA beträgt. Das Verhältnis dieser Werte ist ungefähr 2,2 und dies muß

man vergleichen mit dem Wert von ungefähr 7,8 bis 8,6, der sich notwendig ergibt, wenn man in Übereinstimmung mit den Löslichkeitsdaten bleiben will. Ein höherer Grad von Unordnung in der DDA-Mizelle ergibt sich ungezwungen als Erklärung für diese ausgeprägten Verschiedenheiten.

Wirkung von Elektrolytzusatz

Die Unterschiede, die man bei der Löslichkeitsbeeinflussung in KC_{12}- und in DDA-Lösungen beobachten konnte, treten noch mehr hervor, wenn Elektrolyten zu diesen Lösungen zugesetzt werden. Wie man aus Abb. 2 ersehen kann, ist eine relativ hohe Konzentration des zugesetzten Elektrolyten (0,5 N KCl) nötig, um die Löslichkeit des Äthylbenzols in KC_{12}-Lösungen auf ungefähr das Doppelte zu steigern, während nur 0,05 N NaCl nötig ist, um denselben relativen Effekt in DDA-Lösungen hervorzurufen. Dies stimmt überein mit der Wirkung von Elektrolytzusatz auf die Mizellengewichte, die eben diskutiert wurden.

Der Zusatz von KCl zu KC_{12}-Lösungen bewirkt bis zu 1 M KCl einen linearen Anstieg in der Löslichkeit des Äthylbenzols. Auf der anderen Seite macht sich ein auffälliger linearer Anstieg in der Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs bei anfänglicher Zugabe von NaCl zu DDA-Lösungen bis zu 0,05 N NaCl bemerkbar; bei weiterer Zugabe von NaCl schließt sich ein Abfall an. Diese letzteren Ergebnisse sind zum Teil in Tab. 2 und in Abb. 3 wiedergegeben.

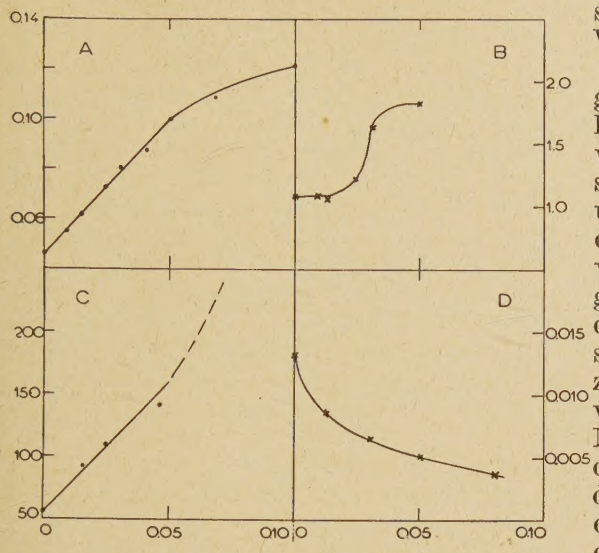
In Abb. 3 sind auch einige andere Veränderungen dargestellt, die in DDA-Lösungen bei Zugabe von Elektrolyten auftreten. Die CMC-Werte fallen, wie man sieht, auffällig mit der anfänglichen Salzkonzentration und erreichen dann einen Grenzwert. Sowohl in der Kohlenwasserstofflöslichkeit als auch in der Zahl der Moleküle des Paraffinkettenions je Mizelle, N, tritt ein linearer Anstieg bis zu 0,05 N NaCl ein.

Tabelle 2

Wirkung von Elektrolytzusatz auf die Auflösung von Äthylbenzol in Lösungen von Dodezylammoniumchlorid

(30° C, Löslichkeit von Äthylbenzol in Wasser berücksichtigt)

DDA-Konzentration (Mole/l)	Mizellare Seife (Mole/l)	Mole Äthylbenzol je l DDA-Lösung gelöst	Zahl der Moleküle Äthylbenzol $N_e \times 10^{-21}$	Zahl der DDA-Moleküle je Mizelle	Zahl der Mizellen $N_m \times 10^{-21}$	$\frac{N_e}{N_m}$
			0 M NaCl			
0,25	0,237	0,345	209	56	2,56	82
0,175	0,162	0,221	134	56	1,725	78
0,114	0,101	0,132	80	56	1,09	73
0,0683	0,055	0,066	40	56	0,595	68
0,0342	0,021	0,029	17,5	56	0,227	77
0,0222	0,0092	0,013	7,9	56	0,100	79
			0,0125 M NaCl			
0,0725	0,0639	0,0765	46,5	80	0,485	96
0,0544	0,0458	0,0555	33,7	80	0,347	97
0,0408	0,0322	0,0405	24,4	80	0,244	100
0,0245	0,0159	0,0255	15,4	80	0,120	128
0,0147	0,0061	0,0134	8,1	80	0,046	176
0,0110	0,0024	0,0081	4,9	80	0,0182	268
			0,030 M NaCl			
0,10	0,0935	0,171	104	114	0,497	209
0,065	0,0585	0,106	67	114	0,310	216
0,049	0,0425	0,078	47,1	114	0,220	213
0,0294	0,0229	0,047	28,5	114	0,122	234
0,0176	0,0111	0,032	19,4	114	0,059	330
0,0119	0,0054	0,018	10,9	114	0,0287	380
			0,050 M NaCl			
0,10	0,095	0,196	118	155	0,371	318
0,075	0,070	0,152	93	155	0,276	338
0,050	0,045	0,100	60	155	0,176	345
0,030	0,025	0,0605	37	155	0,0975	375
0,018	0,013	0,036	22	155	0,051	430
0,0129	0,0079	0,0242	14,5	155	0,032	450



Ordinaten: A) Mole Äthylbenzol in 0,05 M DDA gelöst, B) Mole Äthylbenzol je Mol DDA bei 0,05 M DDA, C) N D) CMC Mole/l Abszissen stets: Mole NaCl/l

Abb. 3 Wirkung von NaCl-Zusatz auf A) Zahl der gelösten Mole Äthylbenzol in 0,05 M DDA, B) Löslichkeitsbeeinflussung, C) Zahl (N) der Waschmittelmoleküle je Mizelle und D) Kritische Mizellenkonzentration

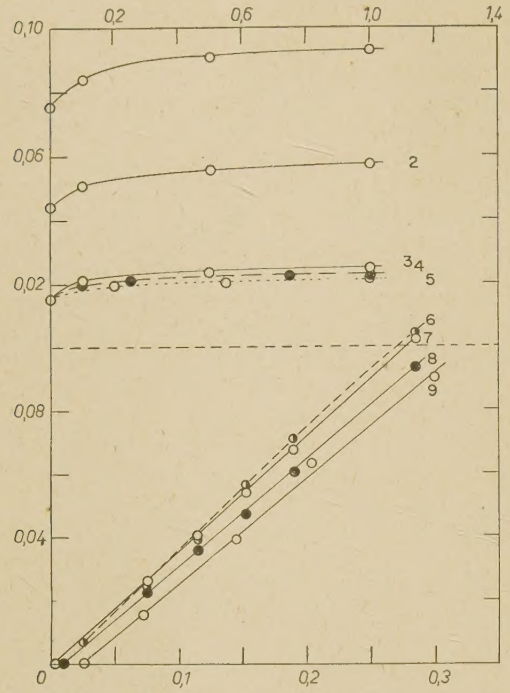
Oberhalb dieser Salzkonzentration wächst N steil an und die Löslichkeit fällt in entsprechendem Maße ab. Diese zwei letzteren Veränderungen oberhalb einer Konzentration von 0,05 N Salz kann man auf ein Aussalzen der Waschmittelmoleküle zurückführen; es konnte nämlich beobachtet werden, daß die DDA-NaCl-Lösungen (zwischen 0,5—0,10 N DDA und über 0,05 N NaCl), die gelösten Kohlenwasserstoff enthielten, mit der Zeit trübe wurden, wenn diese Lösungen in verschlossenen Röhren aufbewahrt wurden. Mikroskopische Prüfung ergab, daß diese Trübung mit der Bildung von Agglomeraten des Waschmittels zusammenhing. Wegen der Trübung dieser Lösungen erwies es sich als notwendig, die Löslichkeit des Äthylbenzols mit Hilfe der Absorption des aromatischen Körpers in der Gegend von 2600 Å analytisch festzustellen. Kolthoff und Stricks (8) beobachteten eine ähnliche Trübung in DDA-Lösungen bei der Zugabe von Elektrolyt in hohen Konzentrationen (gewöhnlich über 0,5 M), der eine rasche Trennung in 2 oder 3 Schichten folgte. Eine vollständige phasentheoretische Untersuchung dieser verschiedenen Schichten und eine Bestimmung ihrer Eigenschaften, soweit sie sich auf Löslichkeitsbeeinflussung beziehen, wäre sehr interessant und könnte viel zu einem besseren Verständnis dieser kationischen Waschmittel beitragen.

McBain und Mitarbeiter (9) tragen für gewöhnlich ihre Löslichkeitsdaten als „löslichkeitssteigernde Kraft" (Mole Kohlenwasserstoff/Mol Seife) auf; diese Darstellungsart verwischt die Veränderungen, und dieser Umstand führte diese Autoren dazu, ihn als Hinweis auf die Gegenwart von verschieden großen und verschieden gestalteten Mizellen zu nehmen. Kurven, die denen von Abb. 3 ähnlich sehen und die sich aus dem Verlauf der Löslichkeitsdaten zwischen 0,04 M und 0,06 M DDA ergaben, wurden als Hinweis auf Mischungen von Mizellen verschiedener Größe und Gestalt oder auf Übergänge einer Form in die andere von diesen Autoren interpretiert. Aber direkte Beobachtungen (1, 5, 6) können diese Hypothesen der Polydispersität nicht stützen, vor allem nicht bei niedrigen Konzentrationen des Waschmittels.

Löslichkeitsbeeinflussung des Anthracens

In dem Maße, wie das gelöste Kohlenwasserstoffmolekül größer wird, ergibt sich ein auffälliger Abfall seiner Löslichkeit in den Waschmittellösungen (12). Die Daten in den Abb. 4 und 5 lassen einen Vergleich der Löslichkeit des Anthracens in den Lösungen sowohl von dem anionischen KC_{12}, als auch von dem kationischen DDA zu, und zwar in Abwesenheit und in Gegenwart von Elektrolyten. Es kann festgestellt werden, daß hinsichtlich der Wirkung auf die Löslichkeit des Anthracens die Reihenfolge besteht: $KCl > K_2SO_4 > K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$, während es sich vorher zeigte, daß die Abnahme der CMC allein von den Äquivalentkonzentrationen in dieser Reihe von Elektrolytzusätzen (13) abhängt. Diese besonderen Daten wurden erhalten, indem die intensive Absorptionsbande des Anthracens bei 2518 Å benutzt wurde.

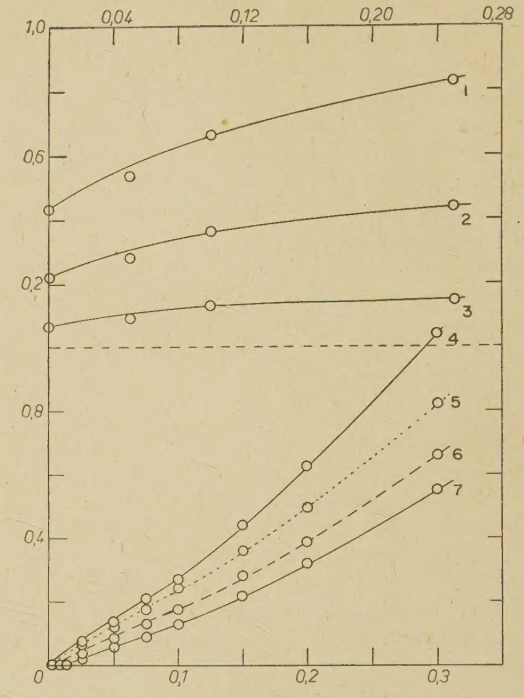
Aus diesen Kurven geht hervor, daß die Löslichkeitsbeeinflussung des Anthracens in DDA ganz verschieden ist von der in KC_{12}. Die Konstanz der Löslichkeitsbeeinflussung, die man beobachtet, wenn KC_{12} wirksames Agens ist, wird nicht im Falle des DDA gefunden. Nicht allein, daß $\partial c_h / \partial c_d$ (c_h = Konzentration des gelösten Öls, c_d = Konzentration der Seife) mit der DDA-Konzentration wächst, es wächst auch mit dem NaCl-Zusatz. Die charakteristischen Umstände der Löslichkeitsbeeinflussung bei diesen DDA-Lösungen zwischen der CMC und etwa 0,1 N sind unge-



Ordinaten g Anthracen/l Seifenlösung gelöst
Abszissen, oben: Äquivalentkonzentration des zugesetzten Elektrolyten unten: Mole KC_{12}/l

1. 0,286 M KC_{12} + KCl
2. 0,190 KC_{12} + KCl,
3, 4, 5. 0,1 M KC_{12} + KCl, K_2SO_4 und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$,
6. Molverhältnis KC_{12}:KCl konstant,
7, 8, 9. KCl-Konzentration konstant (1,0 bzw. 0,1 bzw. 0 N), Seifenkonzentration variiert.

Abb. 4 Wirkung verschiedener Elektrolytzusätze auf die Löslichkeit von Anthracen in KC_{12}-Lösungen bei 25° C. Seifenkonzentration konstant:



Ordinaten: g Anthracen/l DDA-Lösung gelöst
Abszissen, oben: Mole NaCl zugesetzt
unten: Mole DDA/l

1. 0,25 M DDA,
2. 0,15 M DDA,
3. 0,05 M DDA; Na Cl-Konzentration konstant,
4. 0,25 N,
5. 0,10 N,
6. 0,05 N,
7. 0,0 N.

Abb. 5 Wirkung von NaCl auf die Löslichkeit von Anthracen in DDA-Lösungen bei 25° C. Waschmittelkonzentration konstant:

wöhnlich, wie man aus den ausgeprägten Änderungen in $\partial c_h / \partial c_d$ bei diesen niedrigen Waschmittelkonzentrationen ersehen kann, und diese Resultate ähneln durchaus den oben mitgeteilten für Äthylbenzol und denen, die man im Falle des trans-Azobenzols gewonnen hat (7). Diese Effekte konnten beobachtet werden, wenn eine geringe Menge unneutralisiertes Dodezylamin anwesend war, und zeigten sich bei Konzentrationen eben über der CMC. Daraufhin wurden Extraktionen des bei diesen Untersuchungen verwendeten DDA mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln angesetzt, die etwa vorhandene Reste von Amin entfernen sollten, aber es konnten keine Änderungen der Löslichkeitsbeeinflussung in diesem Konzentrationsbereich beobachtet werden, wenn man die so behandelten Waschmittelpräparate dann verwendete.

Diskussion

Der Vergleich der Löslichkeitsbeeinflussung durch das kationische DDA und das anionische KC_{12}, vor allem bei niedrigen Waschmittelkonzentrationen, stützt die Auffassung, daß ausgeprägte Unterschiede im Ordnungszustand der Mizellen dieser zwei charakteristischen Systeme vorliegen. Die Daten deuten darauf hin, daß man für ein ganz bestimmtes System eine ziemlich gute Beziehung zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Mizellengewicht aufstellen kann, daß aber zwischen so verschiedenen Waschmitteln wie KC_{12} und DDA eine solche Korrelation nicht aufgestellt werden kann. Aus den oben mitgeteilten Daten und Tatsachen könnte folgen, daß bei niedrigen Waschmittel- und Elektrolytkonzentrationen nur eine Art von Assoziation in diesen Lösungen vorliegt, nämlich eine Mizelle mit zwei Schichten und gleichmäßiger Größe.

Es ließ sich zeigen, daß die Zugabe von langen polaren (nicht ionisierbaren) Kettenmolekülen zu Seifenlösungen das Lösungsvermögen außerordentlich erhöht (14) und auch das Mizellengewicht dieser gemischten Aggregate wachsen läßt (11). Der stärkere Abfall in der Leitfähigkeit von DDA-Lösungen oberhalb der CMC deutet darauf hin, daß dort bei dem kationischen Waschmittel ein größerer Prozentsatz von unionisierten langen Kettenmolekülen vorliegt als beim anionischen KC_{12}. Gestützt auf diese experimentellen Ergebnisse kann man sagen, daß das DDA ein besseres Lösungsvermögen besitzt als das KC_{12}. Immerhin kann aber gezeigt werden, daß noch ein anderer Faktor für die lösende Kraft bei diesen zwei Arten von Waschmitteln von Bedeutung sein muß, da die Fähigkeit von DDA-Lösungen, Kohlenwasserstoffe zu lösen, viel größer ist, als sie sein dürfte, wenn nur die oben mitgeteilten Betrachtungen hinsichtlich der nicht ionisierten Zusätze gelten würden. Die Auffassung, daß ein größerer Grad von Unordnung, verbunden mit einem größeren Volumen, im Mizelleninnern der DDA-Mizelle vorliegt, nicht jedoch in der KC_{12}-Mizelle, kann in hinreichender Weise diese starken Differenzen im Lösungsvermögen erklären. Die Resultate, die das Lösungsvermögen betreffen, sind so in Übereinstimmung mit anderen Daten, die z. B. aus Röntgenstrahluntersuchungen und Bestimmungen des Mizellengewichtes gewonnen wurden und die auch erklärt werden können, wenn man von einem Zustand Ordnung-Unordnung ausgeht.

Es ist interessant, daß für eine Reihe von Verbindungen mit gleicher Ladung, welche angenähert die gleichen CMC-Werte aufweisen, eine unmittelbare Beziehung zwischen dem Abfall der spezifischen Leitfähigkeit, gegen die Konzentration des Waschmittels aufgetragen*), und dem Lösungsvermögen dieser Waschmittel besteht. Ebenso haben bei einer Reihe von anionischen Waschmitteln, Kaliumdodekankarbonat (CMC = 0,025 M), Kaliumdezylsulfonat (CMC = 0,021 M) und Kaliumdezylsulfat (CMC = 0,026 M), die Lösungen des Sulfats und Sulfonats niedrigere Leitfähigkeit als das Karboxylat oberhalb der CMC, und die beiden ersteren sind bessere Lösungsmittel als das letztere. Es konnte auch beobachtet werden, daß oberflächenaktive Verbindungen mit verzweigten Ketten bessere Lösungsmittel sind als die entsprechenden Waschmittel mit geraden Ketten. Auch dies kann ungezwungen auf der Grundlage eines größeren Grades von Unordnung in den Mizellen der verzweigten Verbindungen erklärt werden.

*) Bei der CMC beginnt der Abfall der Kurve.

Zusammenfassung

Lösungen von kationischen Waschmitteln wie Dodezylammoniumchlorid und solche von anionischen Waschmitteln wie Kaliumdodekankarbonat zeigen ausgeprägte Unterschiede hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe zu lösen; diese Verschiedenheit ist auf einen höheren Grad von Unordnung in den kationischen Mizellen gegenüber den anionischen Mizellen zurückzuführen. Dieser Faktor ist auch wichtig zur Erklärung der bei der Leitfähigkeit und den Mizellengewichten dieser beiden typischen oberflächenaktiven Stoffe beobachteten Differenzen. Die Tatsache, daß das kationische Waschmittel acht- bis neunmal so viel Kohlenwasserstoff lösen kann wie das anionische, kann nicht allein auf Grund des Vorliegens größerer Mizellen in den Lösungen des kationischen Stoffes gedeutet werden, sondern erfordert noch die Auffassung, daß die Ordnungszustände in diesen Lösungen verschieden sind.

Literatur

1) Klevens, H. B., J. Chim. Physique (im Druck).
2) Ralston, A. W. und D. N. Eggenberger, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 436 (1948).
3) Brady, A. P. und H. Huff, J. Colloid Sci. **3**, 511 (1948).
4) Harkins, W. D., R. W. Matton und M. L. Corrin, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 220 (1946).
5) Phillips, Private Mitteilung.
6) Debye, P., J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1 (1949).
7) Philippoff, W. und H. B. Klevens, unveröffentlichte Daten; W. Philippoff, Diskussionen Faraday Society (1951).
8) Kolthoff, I. M. und W. Stricks, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 424 (1949).
9) McBain, J. W. und K. J. Lissaut, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 655 (1951).
J. W. McBain und O. A. Hoffman, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 39 (1949).
10) Hughes, E. W., W. M. Sawyer und J. R. Vinograd, J. Chem. Phys. **13**, 131 (1945).
11) Debye, P. und Hagen, Private Mitteilung.
12) Klevens, H. B., J. Phys. Colloid Chem. **54**, 283 (1950).
13) Klevens, H. B., J. Phys. Colloid Chem. **52**, 130 (1948).
14) Klevens, H. B., Chem. Rev. **47**, 1 (1950).

Aus dem physikalischen Institut und aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Über die Auswertung von Zermahlungsexperimenten mit Hilfe von Zermahlungsfunktionen

Von O. Theimer und F. Moser

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1952)

1. *Einleitung*

Eine der wichtigsten Charakteristiken von Zermahlungsvorgängen ist die Korngrößenverteilung im Mahlgut. Sie wird im allgemeinen entweder durch die Rückstandskurve $R = F(k)$ oder durch die Verteilungskurve $N = f(k) = -dR/dk$ dargestellt. Hier bedeutet R die Zahl der Teilchen, deren Durchmesser größer oder gleich einer bestimmten Korngröße k ist, und $N\,dk$ die Zahl der Teilchen in einem bestimmten Korngrößenintervall zwischen k und $k + dk$*).

Die Korngrößenverteilung wurde im Laufe der Zeit für die verschiedensten Pulversorten und Zermahlungsvorrichtungen experimentell untersucht. Das Ergebnis war eine große Vielfalt von Verteilungskurven, die sich jedoch auf Grund qualitativer Formmerkmale oder an Hand der algebraischen Form der Verteilungsfunktion $f(k)$ in einzelne Klassen einteilen lassen (1, 2, 3).

Durch die Klassifizierung der Zermahlungstypen und die Konstruktion von Formeln für $N = f(k)$ und $R = F(k)$ wurde unser empirisches Wissen von Zermahlungsvorgängen zweifellos merklich vergrößert und mancher technische Gewinn erzielt. Aber unser Verständnis wurde nicht vertieft. Für zahlreiche Probleme von großer praktischer und theoretischer Wichtigkeit, z. B. die Mühlenkinetik und ihre Abhängigkeit von der Natur des Mahlgutes und der Konstruktion der Mühle, konnten die Ergebnisse der Korngrößenanalyse nur mit geringem Nutzen verwendet werden, da die allein verwendeten Zermahlungsfunktionen $R = F(k)$ und $N = f(k)$ keine genügend detaillierte Beschreibung der Vorgänge lieferte. Der erste Schritt, hier Abhilfe zu schaffen, wurde unseres Wissens von G. F. Hüttig (4) gemacht, der nicht nur, wie schon viele vor ihm, systematisch den zeitlichen Verlauf von Zermahlungsvorgängen untersuchte, sondern auch im Anschluß daran eine neue über R_k und N_k hinausgehende Zermahlungsfunktion einführte, deren Kenntnis einen wesentlich tieferen Einblick in die Mühlenmechanik versprach, als er allein aus der Korngrößenverteilung gewonnen werden kann.

Es stellte sich aber heraus, daß der Zusammenhang dieser neuen, von Hüttig „Mahlfluß" genannten Größe mit der Mühlenkinetik recht kompliziert ist und noch mancher Erläuterung und Ergänzung bedarf. Die mit diesem Fragenkomplex zusammenhängenden Probleme sollen nun in den nächsten Abschnitten behandelt werden, mit dem Ziel, eine experimentell einfach zu bestimmende Zermahlungsfunktion zu gewinnen, die einen möglichst tiefen Einblick in die Kinetik von Zermahlungsvorgängen gewährt.

2. *Formale Beschreibung des Zermahlungsvorganges mit Hilfe von „Zermahlungsfunktionen"*

Wir beginnen die Suche nach aufschlußreichen Zermahlungsfunktionen mit einer formalen Analyse des Zermahlungsvorganges. Dabei werden wir einige Begriffe neu einführen und definieren, die in der Literatur bisher nicht verwendet wurden und die zunächst vielleicht als unberechtigte Komplizierung der „Zermahlungstheorie" angesehen werden könnten. Trotz dieser Gefahr werden wir die Daseins-

*) In vielen Fällen gibt man statt der Teilchenzahl das meistens unmittelbar durch das Experiment gelieferte Gewicht der Körner einer bestimmten Größenklasse an. Das hat dann zur Folge, daß die von der Verteilungskurve und der k-Achse umrandete Fläche im Lauf einer längeren Mahlung konstant bleiben muß. Dieser die Erhaltung der Materie kennzeichnende Umstand kann zur Kontrolle mancher Auswertungsverfahren herangezogen werden. Es sei noch erwähnt, daß R und N vielfach als Funktion von $\lg k$ angegeben werden, da dann das i. a. interessante Gebiet kleiner Korngrößen in einem größeren Maßstab und daher mit größerer Genauigkeit dargestellt wird als die Bereiche der groben Körner. Ein zwingendes physikalisches Argument für die Notwendigkeit der logarithmischen Darstellung läßt sich jedoch nicht erbringen; jede eindeutig definierte physikalische Größe kann wohl zweckmäßig oder unzweckmäßig, aber niemals falsch oder richtig sein. (Vergl. dazu die gegenteilige Ansicht von E. Bierbrauer und F. Hönig, Zement **24**, 285 (1935)).

berechtigung der neuen Größen erst im folgenden Abschnitt 3 begründen und uns hier mit rein formalen Betrachtungen begnügen. Wir hoffen durch diese Trennung von Definition und Anwendung der neuen Begriffe eine größere Klarheit zu erzielen.

Die Diskussion des Zermahlungsvorganges kann leicht an Hand von Abb. 1 durchgeführt werden. Die Kästchen in dieser Abbildung stellen die einzelnen Kornklassen dar. Sie werden mit den Buchstaben k, l, m usw. bezeichnet. Jede dieser Kornklassen ist mit einer bestimmten Menge N_k von Körnern der Größe k besetzt, die i. a. als Gewicht und nicht als

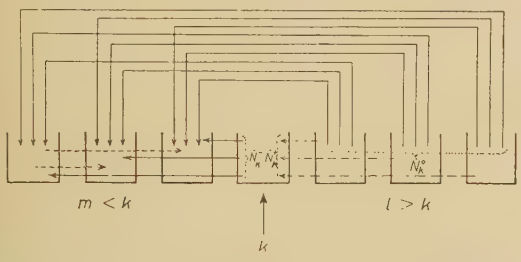


Abb. 1 Schematische Darstellung des Zermahlungsvorganges

Teilchenzahl angegeben wird. Die Verteilungszahlen N_k sind in Abb. 1 nicht näher dargestellt, da wir uns hier vor allem für den zeitlichen Verlauf der Mahlung, also für die Veränderungen der N_k interessieren. Wir bezeichnen die Änderungen der N_k pro Zeiteinheit mit $\dot{N}_k \equiv dN_k/dT$ und geben ihnen ein negatives Vorzeichen, wenn die N_k abnehmen. Nun greifen wir die Kornklasse k für eine genauere Untersuchung heraus und beachten, daß sich die zugehörige Besetzungszahl N_k auf solche Weise ändert, daß einerseits Teilchen der Größe k zerfallen und in kleinere Kornklassen $m < k$ gelangen, während anderseits auch neue Teilchen durch Zerfall größerer Körner aus Kornklassen $1 > k$ in das Kästchen k übergehen. Bezeichnet man die pro Zeiteinheit aus k nach kleineren Klassen strömende Stoffmenge mit $\dot{N}_k^-$ (voll ausgezogene horizontale Pfeile in Abb. 1) und die aus den größeren Kornklassen in k eintreffende Stoffmenge mit $\dot{N}_k^+$ (gestrichelte horizontale Pfeile), dann läßt sich die oben beschriebene Änderung von N_k durch die Formel

$$\dot{N}_k = \dot{N}_k^- - \dot{N}_k^+ \qquad [1]$$

darstellen.

Dazu erwähnen wir noch den für die spätere Anwendung wichtigen Umstand, daß die Größen $\dot{N}_k$, $\dot{N}_k^-$ und $\dot{N}_k^+$, genau so wie auch schon N_k, zunächst nicht eindeutig definiert sind, da ihr Wert von der willkürlich wählbaren Kornklassenbreite dk abhängt. Das rührt daher, daß N_k, wie schon in der Einleitung erwähnt, jene Stoffmenge mißt, die sich in einem Korngrößenintervall zwischen k und $k + dk$ befindet. Diese Menge ist natürlich der Intervallbreite dk ungefähr proportional und dasselbe gilt auch für die zeitliche Veränderung $\dot{N}_k$ dieser Menge und für die damit zusammenhängenden Größen $\dot{N}_k^+$ und $\dot{N}_k^-$. Für eine eindeutige Definition dieser Größen ist es daher unerläßlich, die Intervallbreite festzulegen. Da dies bis zu einem gewissen Grad willkürlich geschehen kann, ist es möglich, die Absolutwerte der $\dot{N}_k$ usw. bestimmten Zwecken anzupassen. Wir werden von dieser Möglichkeit später noch Gebrauch machen.

Außer den voll ausgezogenen und gestrichelten horizontalen Pfeilen sind auch die gewinkelten Pfeile in Abb. 1 zu einer eigenen Gruppe zusammengefaßt und durch das Symbol $\dot{N}_k^\circ$ gekennzeichnet. Es ist aus Abb. 1 sofort ersichtlich, daß $\dot{N}_k^\circ$ jene Stoffmenge darstellt, die pro Zeiteinheit aus allen Kornklassen $l > k$ durch Zermahlung nach irgendwelchen Klassen $m < k$ übergeht und dabei die Kornklasse k überspringt. Ferner sieht man aus Abb. 1, daß die Summe von $\dot{N}_k^-$ und $\dot{N}_k^\circ$ jene Stoffmenge repräsentiert, die beim Mahlen pro Zeiteinheit von sämtlichen Kornklassen $l \geq k$ nach beliebigen Klassen $m < k$ gelangt. Wenn man nun beachtet, daß der Rückstand R_k als die Summe aller Körner definiert ist, deren Durchmesser größer oder gleich k ist, dann erkennt man ohne weiteres, daß die eben diskutierte Summe $\dot{N}_k^- + \dot{N}_k^\circ$ identisch ist mit der zeitlichen Abnahme $-\dot{R}_k \equiv -dR_k/dT$ des Rückstandes. Symbolisch ausgedrückt erhält man daher die Beziehung

$$-\dot{R}_k = \dot{N}_k^- + \dot{N}_k^\circ \qquad [2]$$

$\dot{R}_k$ hängt im Gegensatz zu $\dot{N}_k$ nicht von der willkürlichen Kornklassenbreite ab, sondern von der scharf angebbaren Grenze k.

3. *Diskussion der „Zermahlungscharakteristik" und einiger anderer Zermahlungsfunktionen*

Wir wollen nun zeigen, wie die fünf im vorigen Abschnitt eingeführten Funktionen

für Probleme der Zermahlung nutzbar gemacht werden können, welche Aufschlüsse über Mühlenkinetik und Zermahlungsmechanismus sie geben, und wie man sie experimentell bestimmen kann.

Wir beginnen damit, die Größe $\dot{N}^-$ eingehend zu besprechen, da uns diese von den fünf im vorigen Abschnitt definierten Funktionen mit Abstand am interessantesten erscheint. Diese Funktion gibt ja per definitionem an, welche Stoffmengen in den einzelnen Kornklassen zermahlen werden und zeigt so unmittelbar den Angriff der Mühle auf das Mahlgut an. Sie beantwortet also die Frage wo, d. h. bei welcher Korngröße, und wie stark die Mühle mahlt. Wir wollen diese Funktion daher „Zermahlungscharakteristik" nennen und einige ihrer Eigenschaften näher studieren.

Die Zermahlungscharakteristik $\dot{N}^-$ kann leider nicht unmittelbar experimentell ermittelt werden. Sie steht jedoch zufolge der Gln. [1] und [2] mit den experimentell zugänglichen Größen $\dot{R}$ und $\dot{N}$ in einem einfachen Zusammenhang, der es ermöglicht, $\dot{N}^-$ mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Um das näher zu erklären, schreiben wir Gl. [1] noch einmal in der Form

$$-\dot{N}_k = \dot{N}_k^- - \dot{N}_k^+ \qquad [1a]$$

Man erkennt nun sofort, daß der negative Wert von $\dot{N}$ immer um den Betrag $\dot{N}^+$ kleiner ist als die gesuchte Funktion $\dot{N}^-$, so daß $-\dot{N}$ immer und in allen Kornklassen einen unteren Grenzwert von $\dot{N}^-$ darstellt. In gleicher Weise folgt aus Gl. [2], daß $-\dot{R}$ immer und bei allen Korngrößen einen oberen Grenzwert von $\dot{N}^-$ liefert. Man kann daher die gesuchte Zermahlungscharakteristik $\dot{N}^-$ auf alle Fälle insoweit festlegen, als man sie innerhalb eines experimentell leicht zugänglichen oberen und unteren Grenzwertes einschließt. Diese Möglichkeit wird aber erst dadurch wirklich nützlich, daß die Absolutwerte der Funktion $\dot{N}$ der willkürlich wählbaren Kornklassenbreite proportional, die der Funktion $\dot{R}$ dagegen unabhängig von ihr sind. Wir haben diesen wichtigen Punkt im vorigen Abschnitt diskutiert. Infolge dieses Umstandes kann man es durch geeignete Wahl der Kornklassenbreite erreichen, daß die $\dot{N}_k$ und $\dot{R}_k$ in einem großen Teil der Kornklassen von gleicher Größenordnung sind. Erst dadurch ist es, wenigstens innerhalb dieser Kornklassen, möglich, die Zermahlungscharakteristik wirklich ausreichend genau zwischen einem oberen und einem eng benachbarten unteren Grenzwert festzulegen. Man muß die durch die geeignete Intervallbreite erzwungene genaue Kenntnis der Absolutwerte von $\dot{N}^-$ natürlich durch die unsichere Kenntnis einer anderen Größe erkaufen. Diese letztere Größe ist die Abhängigkeit der Zermahlungscharakteristik von der Korngröße k.

Diese Abhängigkeit kann man mit Hilfe der obigen Prozedur nicht mehr mit beliebig genauen Details ermitteln. Der Sinn dieser Feststellung wird deutlich, wenn man sich eine Kurve vorstellt, die die Zermahlungscharakteristik $\dot{N}^-$ als Funktion der Korngröße k beschreibt. Feinstrukturen dieser Kurve, z. B. kleine relative Maxima und Minima, gehen bei großer Kornklassenbreite verloren; das bedeutet, daß die Details der k-Abhängigkeit von $\dot{N}^-$ innerhalb jener k-Intervalle, die zur Angleichung von $\dot{N}$ und $\dot{R}$ als Kornklassenbreite eingeführt werden mußten, verwischt sind. Auf Grund unserer Erfahrung beträgt diese Kornklassenbreite i. a. ungefähr ein Zwanzigstel bis ein Zehntel des gesamten Korngrößenbereiches.

Die Methode $\dot{N}^-$ zwischen zwei Grenzwerten einzuschließen ist kein eindeutiges Bestimmungsverfahren. Um diesen Mangel zu beseitigen, schlagen wir vor, den Mittelwert aus dem oberen Grenzwert $-\dot{R}$ und dem unteren Grenzwert $-\dot{N}$, d. h. den wahrscheinlichsten Wert von $\dot{N}^-$, als die praktisch bestimmbare und experimentell eindeutig definierte Zermahlungscharakteristik in das Auswertungsverfahren aufzunehmen. Diese den experimentellen Möglichkeiten angepaßte Definition entspricht der Formel

$$\dot{N}^- \simeq -\frac{1}{2}(\dot{N} + \dot{R}). \qquad [3]$$

Als letzte Eigenschaft der Zermahlungscharakteristik $\dot{N}_k^-$ führen wir an, daß sie der zufällig vorhandenen Besetzungszahl N_k proportional ist. Denn die Mühle mahlt, absolut genommen, in jenen Kornklassen stark, in denen sich viele Körner befinden und natürlich überhaupt nicht in solchen Kornklassen, die zufällig unbesetzt sind. Meistens interessiert aber gar nicht der Absolutwert des Mühlenangriffes, sondern seine relative Größe, d. h. man interessiert sich gar nicht für die in einer Kornklasse

zermahlene Stoffmenge als solche, sondern dafür, welchen Bruchteil von N_k sie darstellt. Dieser spezifische Mühlenangriff würde z. B. durch jene $\dot{N}_k^-$ repräsentiert, die dann resultieren würden, wenn in allen Kornklassen die gleiche Menge an Mahlgut, z. B. 1 g, enthalten wäre. Diese spezifischen, d. h. auf die Masseneinheit bezogenen Werte sind deshalb wichtig, da nur sie über den Zusammenhang zwischen Mühlenkinetik, Mühlenkonstruktion und Materialeigenschaften einen Aufschluß geben können. Es ist daher zweckmäßig, den unmittelbaren Einfluß der N_k im Vorhinein zu eliminieren und die „spezifische Zermahlungscharakteristik"

$$\dot{N}^* \equiv \frac{\dot{N}^-}{N} \simeq \frac{1}{2N}(\dot{N} + \dot{R}) \qquad [4]$$

als charakteristische Zermahlungsfunktion einzuführen*).

Wir glauben, daß diese Funktion viel dazu beitragen könnte, Zermahlungsvorgänge gründlicher kennenzulernen und zu verstehen, und wir schlagen vor, die übliche Auswertung der Zermahlungsprozesse im Bedarfsfalle durch Bestimmung der spezifischen Zermahlungscharakteristik zu ergänzen.

Der Vollständigkeit halber kommen wir nun noch kurz auf die 4 restlichen Zermahlungsfunktionen zu sprechen, die jedoch keinesfalls die gleiche praktische Bedeutung haben dürften wie die Zermahlungscharakteristik. Am wichtigsten könnte vielleicht die Größe $\dot{N}^+$ sein. Sie beantwortet die Frage: Wohin, d. h. in welche Kornklasse, mahlt die Mühle. $\dot{N}^+$ kann ähnlich wie $\dot{N}^-$ nicht direkt experimentell bestimmt werden. Man hat jedoch zufolge Gl. [1] in der Funktion $+\dot{N}$ einen unteren Grenzwert von $\dot{N}^+$ zur Verfügung, der experimentell zugänglich ist. Ein oberer Grenzwert kann allerdings nicht ohne weiteres angegeben werden. Außerdem kann man von $\dot{N}^+$ nicht in sinnvoller Weise eine spezifische Größe bilden, da die in die Kornklasse k gelangende Stoffmenge unabhängig von der in dieser Kornklasse schon vorhandenen Menge an Mahlgut ist. Aus diesen beiden Gründen ist $\dot{N}^+$ bzw. das experimentell zugängliche $\dot{N}$ zur Aufklärung grundlegender Fragen der Mühlenkinetik nicht sehr geeignet. Für die Praxis kann allerdings die Kenntnis von $\dot{N}$ von gewissem Nutzen sein, da es ungefähr anzeigt, welche Korngrößen durch die Mühle bevorzugt erzeugt werden.

Es bleibt nun noch außer der Funktion $\dot{N}°$, die uns uninteressant erscheint, die Funktion $\dot{R}$ zu besprechen. Zu diesem Zweck betrachten wir nochmals die Abb. 1. Man sieht, daß sämtliche Pfeile mit 2 Ausnahmen von rechts nach links, d. h. von größeren zu kleineren Kornklassen weisen. Das bedeutet, daß in dieser Abbildung nur Zerkleinerungsvorgänge, aber keine inversen Sinterungsprozesse dargestellt sind. Nur von der kleinsten Kornklasse aus haben wir zwei punktierte horizontale Pfeile eingezeichnet, die nach rechts weisen. Sie sollen die in kleineren Kornklassen mitunter beobachteten, durch das Mahlen bewirkten Agglomerationen darstellen. Agglomerationsprozesse beim Mahlen sind von ziemlich großer praktischer und theoretischer Bedeutung. Es erscheint uns daher angebracht darauf hinzuweisen, daß man aus einem positiven Wert von $\dot{R}_k$, d. h. aus einem Anwachsen von R_k im Verlauf des Mahlens, zwingend auf Sinterung schließen kann. Solange nämlich durch das Mahlen ausschließlich eine Zerkleinerung des Mahlgutes bewirkt wird, kann R_k an jeder Stelle k immer nur abnehmen und $\dot{R}_k$ ist negativ. Dasselbe ist auch bei Sinterungsprozessen der Fall, solange die Zerkleinerung die Sinterung überwiegt, d. h. solange die aus Kornklassen $l \geqq k$ nach $m < k$ strömende Stoffmenge die umgekehrt wandernde Menge übertrifft. Wenn aber die Sinterung die Zerkleinerung überwiegt, dann wird $\dot{R}_k$ unweigerlich positiv. Man erkennt dies z. B. auch daran, daß sich dann die zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Rückstandskurven schneiden. Umgekehrt kann man daher aus dem Überschneiden von Rückstandskurven bzw. aus positiven Werten von $\dot{R}$ einwandfrei auf Sinterung schließen, während negative Werte von $\dot{R}$ Agglomerationen noch immer nicht ausschließen. Ein positives $\dot{R}$ zeigt eben den Überschuß der pro Zeiteinheit gesinterten über die zerkleinerte Stoffmenge an; $\dot{R}$ liefert dem-

*) Zur Beseitigung des unmittelbaren Einflusses der N_k muß ergänzt werden, daß auch die spezifischen Größen $\dot{N}_k^*$ noch immer indirekt von den Verteilungszahlen N_k abhängen können. Diese indirekte Abhängigkeit rührt daher, daß der Zermahlungsmechanismus durch die Korngrößenverteilung, insbesondere durch die Menge an vorhandenem Feinkorn mehr oder weniger stark beeinflußt werden kann.

nach einen oberen Grenzwert für die pro Zeiteinheit gesinterte Menge.

4. *Der Hüttig'sche „Mahlfluß"*

Zum Abschluß der allgemeinen Betrachtungen seien noch ein paar Worte über die von G. F. Hüttig eingeführte und „Mahlfluß" genannte Zermahlungsfunktion gesagt (loc. cit. 4). Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat Hüttig vor kurzem als erster den Versuch gemacht, die Auswertung von Zermahlungsexperimenten durch neue Funktionen zu ergänzen, die mit dem zeitlichen Verlauf der Mahlung zusammenhängen. Er ging dabei versuchsweise von einer Vorstellung aus, die bei näherer Analyse darauf hinauskommt, daß Körner der Kornklasse k beim Mahlen im wesentlichen in Körner der benachbarten Klasse $(k - dk)$ und in Abrieb zerfallen, der gewichtsmäßig vernachlässigt werden kann. Unter dieser Voraussetzung kann man sich aber den Zermahlungsprozeß so vorstellen, als ob ein kontinuierlicher Teilchen- oder Materiestrom von großen zu kleinen Korngrößen fließen würde, demzufolge jedes individuelle Teilchen im Verlaufe der Mahlung alle Kornklassen unterhalb seiner ursprünglichen Größe durchwandern müßte. (Beim Sintern wäre die Strömungsrichtung umgekehrt). Dieser Materiestrom wurde von Hüttig Mahlfluß M genannt. Es stellte sich nun heraus, daß dieser Mahlfluß auf Grund der von Hüttig zu seiner Bestimmung angegebenen Rechenvorschrift identisch mit der schon erwähnten Zermahlungsfunktion $-\dot{R}$ ist. Um dies zu zeigen, erinnern wir noch einmal daran, daß die zeitliche Veränderung der Verteilungszahl N_k, die wir $\dot{N}_k$ bezeichnet haben, dadurch zustande kommt, daß in die Kornklasse k auf der einen Seite mehr hineinströmt, als aus der anderen wieder herausfließt, oder umgekehrt. D. h., der Grund für die zeitliche Veränderung von N_k wäre eine Abhängigkeit des Mahlflusses M von der Korngröße k, dergestalt, daß der Mahlfluß an der Stelle k von dem an der Stelle $(k - 1)$ verschieden ist. Es ergibt sich somit

$$\dot{N}_k = M_k - M_{k-1} \qquad [5]$$

Setzt man für M_{k-1}

$$M_{k-1} = M_k - \frac{dM_k}{dk} \qquad [6]$$

dann erhält man

$$\dot{N} = \frac{dM}{dk} \equiv \operatorname{div} M \qquad [7]$$

Das ist der besonders von der Hydrodynamik bekannte Zusammenhang zwischen der zeitlichen Veränderung einer Dichte und der Divergenz der zugehörigen Strömung. Aus der Kontinuitätsgleichung [7] erhält man den Mahlfluß durch Integrieren:

$$M = \int \frac{dM}{dk}\, dk = \int \dot{N}\, dk. \qquad [8]$$

(Hüttig gibt eine Vorschrift zur Bestimmung von M, bei der das Integral durch eine Summe ersetzt ist.)

Nun ist aber bekanntlich $\int N\, dk = -R$, so daß zufolge [8]

$$M = -\dot{R} \qquad [9]$$

gilt.

Der Hüttigsche Mahlfluß M ist also identisch mit der schon früher diskutierten Funktion $-\dot{R}$. Außerdem ist aber der Mahlfluß identisch mit der Zermahlungscharakteristik $\dot{N}^-$, allerdings nur, wenn die Voraussetzung zutrifft, daß ein kontinuierlicher Materiestrom durch die Kornklassen fließt, der keine einzige Kornklasse auch nur teilweise überspringt. Da diese Voraussetzung bestenfalls dann einigermaßen zutreffend ist, wenn die Mühle im wesentlichen durch Abrieb arbeitet, scheint es uns zweckmäßiger, die Zermahlungscharakteristik nicht durch den Mahlfluß $-\dot{R}$, sondern durch das schon diskutierte arithmetische Mittel $-{}^1/_2(\dot{N} + \dot{R})$ zu approximieren.

5. *Praktische Beispiele*

b) Zermahlung mit Rosin-Rammlerscher Korngrößenverteilung

Wir diskutieren zunächst den in der Praxis häufig annähernd verwirklichten Fall, daß die Korngrößenverteilung im Laufe einer längeren Mahlung immer dem Rosin-Rammlerschen (2) Gesetz

$$R = 100\, e^{-bk^c},\quad N = 100\, b\, c\, k\, c^{-1}\, e^{-bk^c} \qquad [13]$$

gehorcht, wobei natürlich die Parameter b und c durch die Mahlung verändert werden.

In den Abb. 2 und 3 ist der Fall $b_0 = {}^1/_{100}$, $b_1 = {}^1/_{90}$, $c_0 = c_1 = 1.25$ dargestellt. Die Indices 0 und 1 beziehen sich auf die Zeit vor und nach einstündiger Mahlung. Abb. 2 zeigt die Rückstands- und die Verteilungskurven vor und nach der Zermahlung und Abb. 3 repräsentiert die Funktionen $-\dot{N}$ und $-\dot{R}$ sowie die spezifischen Funktionen $-\dot{N}^* = -\dot{N}/N$, $-\dot{R}^* = -\dot{R}/N$ und $\dot{N}^*$-, wobei die Kornklassenbreite verhältnis-

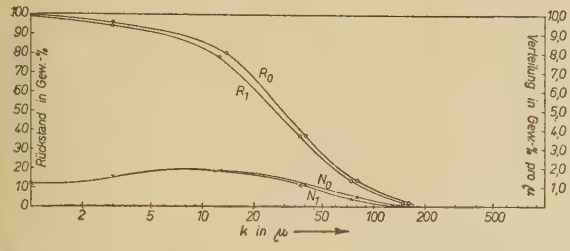


Abb. 2 Rückstands- und Verteilungskurven nach Rosin-Rammler. (Index 0.... Ausgangsmaterial, Index 1..... Mahlgut nach einstündigem Mahlen.)

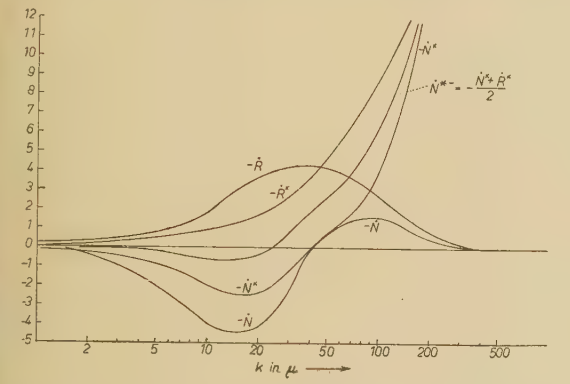


Abb. 3 Die charakteristischen Zermahlungsfunktionen bei Pulvern, die der Rosin-Rammlerschen Verteilung gehorchen

mäßig schmal, nämlich nur 20 μ gewählt werden konnte, um schon vergleichbare Werte von $\dot{R}$ und $\dot{N}$ zu erhalten*).

Betrachtet man zunächst die ungesternten Größen, dann ergibt sich, daß ihr Betrag Maxima bei 20 μ und 50 μ hat. Ein Vergleich mit den Kurven für die spezifischen Größen lehrt jedoch, daß diese Maxima insoferne nur vorgetäuscht sind, als sie im wesentlichen nur das Maximum der Verteilungsfunktion N widerspiegeln (vgl. Abb. 2). Die spezifische Zermahlungscharakteristik $\dot{N}^{*-}$ ist dagegen eine mit der Korngröße monoton anwachsende Funktion; d. h. die Mühle greift durchwegs die größeren Körner stärker an als die kleineren. Was den Absolutbetrag der Zermahlungscharakteristik anbelangt, so läßt er sich entsprechend dem Unterschied zwischen $-\dot{N}^*$ und $-\dot{R}^*$ nur recht unsicher angeben. Man kann jedoch mit Sicherheit erkennen, daß die Mühle im Gebiet oberhalb 100 μ wesentlich stärker mahlt als im Bereich unterhalb 20 μ, da im ersteren Gebiet schon der untere Grenzwert von $\dot{N}^{*-}$ wesentlich größer ist als der obere Grenzwert bei den Kornklassen mit $k < 20$ μ. Sofern man den Mittelwert von $-\dot{N}^*$ und $-\dot{R}^*$ wirklich genau der spezifischen Zermahlungscharakteristik gleichsetzt, dann ergäbe der negative Wert von $\dot{N}^{*-}$ unterhalb von 25 μ nicht nur schwache Zermahlung, sondern sogar Sinterung. Es erscheint uns jedoch nicht ratsam, auf dieses höchst unsichere Ergebnis allzu großes Gewicht zu legen. Es ist viel wahrscheinlicher, daß sich die richtige Kurve für $\dot{N}^{*-}$ von 40 μ an parallel mit $-\dot{R}^*$ asymptotisch dem Wert Null nähert.

b) Die Zermahlung von Quarzsand

Der Quarzsand wurde in einer Kugelmühle*) zermahlen und oberhalb 60 μ mit Hilfe eines Siebsatzes und darunter mit einer Andreasen-Pipette analysiert. Dabei ergaben sich die in Abb. 4 dargestellten, überraschend komplizierten Rückstands- und Verteilungskurven**). Die Ziffern 0, 1, 3, 7, 15, mit denen die einzelnen Kurven bezeichnet sind, zeigen an, daß die Kurven nach einer 0-, 1-, 3- usw. stündigen Zermahlung des Mahlgutes ermittelt wurden.

Die Rückstandskurven und die Maxima der Verteilungskurven verschieben sich im

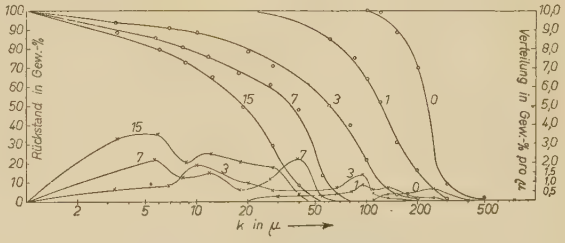


Abb. 4 Rückstands- und Verteilungskurven von Quarzsand nach verschiedenen Mahlzeiten
(Die Zahlen an den Kurven geben die Mahldauer an)

*) Die Werte von $\dot{N}_k$ und $\dot{R}_k$ werden experimentell dadurch bestimmt, daß man an der Stelle k die Differenz jener Verteilungs- bzw. Rückstandskurven bildet, die zur Mahldauer t und $(t + 1)$ gehören. Hat man nur Messungen für die Zeiten t und $(t + \Delta t)$ zur Verfügung, dann muß man deren Differenz durch Δt dividieren. Nähere Einzelheiten für eine genauere Auswertung findet man in der Diplomarbeit von F. Moser, Technische Hochschule Graz (1952).

*) Zylindrische Trommel aus Porzellan, Fassungsraum 1 l, Umdrehungszahl 80 pro Minute, 13-mm-Stahlkugeln, Füllungsgrad: 50% Mahlkörper, 15% Mahlgut.

**) Die Verteilungskurven wurden durch graphische Differentiation der Rückstandskurven erhalten, wobei aber, abweichend von den üblichen Gepflogenheiten, nicht die ausgeglichenen Rückstandskurven herangezogen wurden, sondern die tatsächlich erhaltenen Meßwerte, die (vergl. Abb. 4) nicht immer glatte Linienzüge ergeben würden. Wir wollen im Rahmen dieser Arbeit die Frage offen lassen, in welchem Maße die unvermeidlichen experimentellen Fehler an der beobachteten Feinstruktur beteiligt sind.

Laufe der Zeit deutlich in Richtung zu den kleinen Korngrößen und zeigen so qualitativ den Fortgang der Zermahlung an. Da sich die Rückstandskurven nirgends überschneiden, ist zunächst kein zwingendes Argument dafür vorhanden, daß in der Mühle auch Sinterungsprozesse stattfinden. Dasselbe Resultat kann man auch aus Abb. 5a ablesen, da die „Sinterungscharakteristik" $-\dot{R}^*$ nirgends negativ wird. Im Gegenteil, $-\dot{R}^*$ nimmt zur Zeit Null bei kleinen Korngrößen, also gerade dort, wo man eventuell eine Sinterung erwarten könnte, besonders hohe Werte an. Man kann daraus allerdings nicht ohne weiteres schließen, daß die Mühle bei diesen kleinen Korngrößen besonders stark mahlt, denn $-\dot{R}^*$ ist ja bloß ein oberer Grenzwert für die Zermahlungscharakteristik. Tatsächlich werden in den kleinen Kornklassen die großen positiven Werte von $-\dot{R}^*$ durch die negativen Werte von $-\dot{N}^*$ (Abb. 5b), die zu einer Intervallbreite von 50 μ gehören, ungefähr kompensiert, so daß für die Zermahlungscharakteristik (Abb. 5c) u. U. sogar negative Werte resultieren. Es erscheint uns jedoch wiederum angebracht, diese negativen Werte höchst kritisch zu betrachten und aus den negativen Werten von $\dot{N}^{*-}$ eher auf sehr schwache Mahlung als auf Sinterung zu schließen, umso mehr,

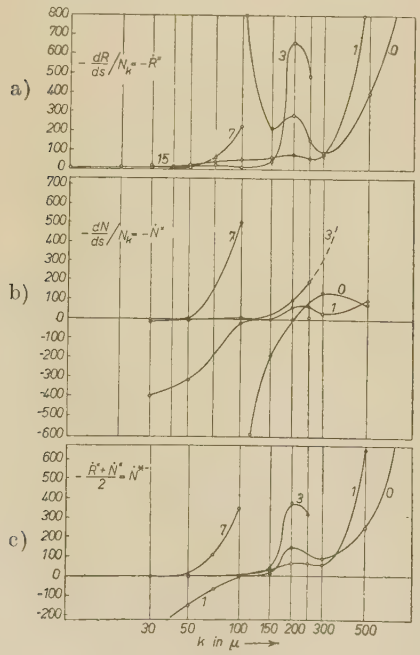


Abb. 5 Die charakteristischen Zermahlungsfunktionen für Quarzsand. (Die Mahldauer ist durch die Zahlen an den Kurven angegeben)

als im vorliegenden Fall negative Werte nur bei Kurve 1 auftreten. Insgesamt ergibt sich also ein ähnliches Resultat wie beim ersten Beispiel. Die Mühle zermahlt die großen Körner durchweg besser als die kleinen. Der Angriff der Mühle auf das Mahlgut verschiebt sich allerdings im Laufe der Zeit immer mehr zu kleinen Korngrößen (vergl. Abb. 5c).

Da die in Abb. 5c dargestellte Zermahlungscharakteristik eine spezifische Größe ist, bei der der unmittelbare Einfluß der Korngrößenverteilung schon eliminiert ist, kann die zeitliche Veränderung von $\dot{N}^{*-}$ nicht ohne weiteres darauf zurückgeführt werden, daß nach längerem Mahlen eben mehr kleinere Körner vorhanden sind als zu Beginn. Denn die spezifische Zermahlungscharakteristik müßte eine von der Zeit d. h. von der Korngrößenverteilung, die sich ja mit der Mahldauer ändert, unabhängige Systemkonstante sein, sofern der Zermahlungsmechanismus immer der gleiche bleibt. Man kann daher aus der Zeitabhängigkeit von $\dot{N}^{*-}$ auf einen veränderlichen Zermahlungsmechanismus schließen, dergestalt, daß z. B. die Mühle zuerst die lockeren Bindungen in den großen Körnern zerschlägt und dann die kleineren Körner unter Mitwirkung des reibenden Feinkornes angreift.

Zusammenfassung

An Hand einer formalen Betrachtung über die Mühlenkinetik wird der Zusammenhang zwischen dem Zermahlungsmechanismus und den Funktionen $\dot{N}$ und $\dot{R}$ diskutiert, die die Zeitabhängigkeit der aus der Pulveranalyse bekannten Verteilungs- und Rückstandsfunktion darstellen. Es wird gezeigt, daß das arithmetische Mittel $-{}^1/_2(\dot{N}+\dot{R}) \equiv \dot{N}^-$ mit gewissen Einschränkungen den Angriff der Mühle auf das Mahlgut anzeigt. Diese Funktion bzw. die durch die Verteilungszahl N dividierte spezifische Funktion $\dot{N}^{*-}$ gibt also an, in welchen Kornklassen die Mühle gut mahlt und in welchen schlecht. Außerdem wird gezeigt, daß der von Hüttig eingeführte „Mahlfluß" identisch mit $-\dot{R}$ ist und einen oberen Grenzwert für die „Zermahlungscharakteristik" $\dot{N}^-$ darstellt. Die Auswertung von Zermahlungsexperimenten mit Hilfe der Funktionen $\dot{N}$, $\dot{R}$ und $\dot{N}^-$ wird zum Abschluß an zwei praktischen Beispielen demonstriert.

Literatur

1) Pearson, K., Phil. Trans. Roy. Soc. London **186**, 343 (1896).

2) Rosin, P. und E. Rammler, Kolloid-Z. **67**, 16 (1934).

3) Rammler, E., V.D.I.Verft. **1936/37**, 161; dort zahlreiche Literaturangaben.

4) Hüttig, G. F., Plenarvortrag auf dem Europäischen Treffen für Chemische Technik, Frankfurt a. M., 21. Mai 1952, und Bericht des Symposiums über die Reaktivität fester Stoffe (Goeteborg 1952).

Aus dem Institut für Leichtmetalle, Zagreb, Jugoslavien

Über den Mechanismus der aggregierenden Wirkung von Mehl oder Stärke auf das disperse System Rotschlamm in Aluminatlösung

*Von I. Dvornik und E. Herrmann**)

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Mai 1952)

Problemstellung

Die Wechselwirkungen zwischen lyophoben, anorganischen Kolloiden und organischen, lyophilen Solen, welche in ihrem Molekül mehrere benachbarte Hydroxylgruppen enthalten, gehören in das allgemeine Gebiet der Kolloid-Kolloidreaktionen und umfassen die Erscheinungen der Bildung organisch-anorganischer Komplexverbindungen, der Schutzwirkung, Sensibilisierung und Koagulation. So ist schon recht lange Zeit bekannt, daß aus alkalischen Lösungen von Polyoxyverbindungen mit Metallhydroxyden eine Reihe recht wohldefinierter Metallkomplexverbindungen erhalten werden kann. Dabei sind kontinuierliche Übergänge von kolloiden bis zu molekulardispersen Zuständen möglich (1). In den letzten 20 Jahren hat besonders Wo. Pauli (2) und seine Mitarbeiter bei reinen Kolloiden die Verhältnisse auf sehr breiter experimenteller Grundlage untersucht, wobei die Vertiefung der Erkenntnisse auf diesem Gebiete mit der Entwicklung der experimentellen Methoden zur Reinigung der hergestellten Sole parallel ging.

In dieses Gebiet gehört auch das System Rotschlamm - Stärke - Natriumaluminatlösung, wobei diese Erscheinungen, wie durch unsere Arbeit gezeigt werden soll, wesentliches technisches Interesse beanspruchen. In zwei früheren Veröffentlichungen haben wir darauf hingewiesen, daß die beim alkalischen Aufschluß des Bauxits nach dem Bayer-Verfahren stattfindenden Reaktionen unter Berücksichtigung kolloidchemischer Gesichtspunkte zu betrachten sind (3), und daß das resultierende Rotschlammgel verschiedene Zustandseigenschaften aufweisen kann, welche sich durch Messung des Fließverhaltens gut kennzeichnen lassen (4). Der Absetzvorgang des Rotschlamms in der Aluminatlösung, im technischen Sprachgebrauch allgemein als Klärung oder Dekantation bezeichnet, kann durch Zusatz von Mehl oder Stärke wesentlich beschleunigt werden (5). Durch eine solche Zugabe entstehen im Rotschlamm einige recht interessante strukturelle Veränderungen. Ein Teil dieser Versuchsergebnisse wurde von uns bereits in früheren Arbeiten mitgeteilt (6). Die Diskussion vieler Resultate wird allerdings durch den Umstand erschwert, daß der Rotschlamm keinen chemisch streng definierbaren Körper darstellt. In der vorliegenden Arbeit wird der Rotschlamm zunächst als Gesamtsystem betrachtet und die Erscheinungen, welche bei Stärkezusatz entstehen, unter diesen Gesichtspunkten diskutiert, während das Verhalten der Stärke zu den einzelnen Komponenten des Rotschlamms einer weiteren Abhandlung vorbehalten bleibt.

Nach dem Aufschluß im Autoklaven zeigt der Rotschlamm infolge der starken Wechselwirkungen mit der hochkonzentrierten Aluminatlösung keine Neigung, sich abzusetzen. Er bildet mit dem Dispersionsmittel ein stark solvatisiertes System, wobei beide Komponenten als gleichberechtigte Strukturelemente auftreten. Infolge der topochemischen Reaktionen beim Aufschluß stellen die Rotschlammteilchen eine Art „Rest der Bauxitstruktur" dar, welche beim Herauslösen des größten Teils von Tonerdehydrat zurückbleibt. Der Dispersitätsgrad und der heterodisperse Charakter der Bauxitstruktur wird somit auf den Rotschlamm übertragen. Allmähliche Verdünnung der Lösung wirkt im Sinne einer Aggregierung der Rotschlammteilchen, wobei bis zu einer gewissen Grenze die Größe der Aggregate dauernd zunimmt, so daß die Konzentration der Aluminatlösung einen entscheidenden Einfluß auf Aggregierbarkeit ausübt.

Bei gegebener Konzentration der Aluminatlösung (z. B. 100 g Al_2O_3/l) hängt jedoch der Grad der Aggregierung vom Reaktionsverlauf im Autoklaven ab (6a).

Im Konzentrationsbereich von 5—10 g Al_2O_3 wird in bezug auf die Größe der Aggregate*) ein Maximum der Aggregierbar-

*) Bei den Experimenten und deren Auswertung wurden wir in dankenswerter Weise von S. Maričić und O. Korelić unterstützt.

*) Die Größe der Aggregate bewegt sich in der Grenze 0,2—2,0 mm.

keit erreicht, wobei auch gleichzeitig das Minimum des Sedimentsvolumens auftritt. Bei weiterer allmählicher Abnahme der Konzentration bemerkt man wiederum, unter Zunahme des Sedimentsvolumens, eine sich steigernde Dispergierung der Aggregate (bis schließlich eine intensive Peptisation erreicht wird. Diese Erscheinung beweist, daß das durch kontinuierliche Eindickung entstehende Gel eine lockere Struktur besitzt und bei einer bestimmten Konzentration*) peptisiert werden kann**). Die Aggregierbarkeit des Schlamms ist daher reversibler Natur. Bei der Peptisation zerfällt das Rotschlammgel in zwei nach Dispersität unterschiedliche Komponenten: In eine feindisperse, die peptisierbar ist, und in eine grobdisperse, die, nach vollständiger Entfernung des peptisierbaren Anteils, als ein sandiger Niederschlag zurückbleibt. Der peptisierbare Anteil des Rotschlamms ist von der Provenienz des Bauxits und nur wenig von der Mahlfeinheit abhängig, während er sich von den anderen Verarbeitungsbedingungen als unabhängig erweist. Bemerkenswert ist ferner der Befund, daß die Teilchengröße der peptisierten Teilchen nur wenig von der Provenienz des Bauxits abhängig ist. Sie beträgt nach mikroskopischen Messungen für alle jugoslawischen Bauxitsorten etwa 0,2 bis 2 Mikron. Diese „Elementarteilchen" sind gegen mechanische Einflüsse recht widerstandsfähig und bilden gleichzeitig die Bausteine des durch Aggregation entstehenden Rotschlammgels. In der hochkonzentrierten Aluminatlösung liegen, auf Grund mikroskopischer Beobachtungen, diese Teilchen infolge starker „Solvatation" im dispergierten Zustand oder in sehr kleinen Aggregaten vor und sind voneinander durch dünne Flüssigkeitsschichten getrennt. In bezug auf den Dispersitätsgrad des Rotschlamms besteht daher zwischen den peptisierten und den in der konzentrierten Aluminatlösung (etwa 250 g Al_2O_3/l und mehr) dispergierten Teilchen kein Unterschied. In der Tabelle 1 ist das Verhalten des Rotschlamms schematisch dargestellt, wobei sich die einzelnen Konzentrationsgebiete natürlich überschneiden.

Um bei gegebener Konzentration der Aluminatlösung*) die Aggregierbarkeit des Schlamms zu erhöhen, bedient man sich in der technischen Praxis geringer Mengen Mehl, welches, meist in einer kleinen Menge

*) Die Konzentration wird stets in g Al_2O_3/l angegeben und bezieht sich auf eine Natriumaluminatlösung vom Molverhältnis $Al_2O_3:Na_2O = 1:1{,}9$.

**) Man hat es hier mit Adsorptionspeptisation zu tun, da zwischen den Rotschlammteilchen und der Aluminatlösung bei keinem Mengenverhältnis eine chemische Verbindung nachzuweisen ist.

*) Für die Trennung des Rotschlamms von der Aluminatlösung kommen in europäischen Tonerdefabriken nur Konzentrationen von 100—120 g Al_2O_3/l in Betracht. Eine Erhöhung der Aggregationsbereitschaft durch weitere Verdünnung der Lösung ist unwirtschaftlich, weil nach der Tonerdehydratabscheidung wieder eingedampft werden muß.

Tabelle 1

Das Verhalten des Rotschlamms in Abhängigkeit von der Konzentration der Aluminatlösung

Zunahme der Elektrolytkonzentration →

Abnahme des Dispersitätsgrades ↓ | Zunahme des Dispersitätsgrades →

175—250 g Al_2O_3/l (und mehr) → Stark solvatisiertes System. Rotschlamm und Dispersionsmittel besitzen eine zusammenhängende „Struktur". Geringe Neigung zur Aggregierung.

150—175 g Al_2O_3/l → Beginnende Aggregierungstendenz. Als Vorstufe der Aggregierung tritt „Schwarmbildung" auf. Ansteigen der scheinbaren relativen Viskosität (η_{rel}) (7).

10—150 g Al_2O_3/l → Mit fallender Konzentration dauernde Zunahme der Aggregierbarkeit. Der Schlamm besitzt die Eigenschaften eines Suspensoidgels.

5—10 g Al_2O_3/l → Maximum der Größe der Aggregate, Minimum des Sedimentvolumens, Minimum der Solvatation.

1,6—5,0 g Al_2O_3/l → Beginnende Dispergierung der Aggregate.

1,2—2,2 g Al_2O_3/l → Anfangseffekt der Peptisation.

0,6—1,4 g Al_2O_3/l → Haupteffekt der Peptisation.

← Abnahme der Elektrolytkonzentration

kalten Wassers aufgeschlämmt, nach der Verdünnung und vor dem Einleiten in die Dorr-Eindicker, dem Reaktionsgemisch zugegeben wird. Die Wirkungen, welche das Mehl hervorruft, sind vorwiegend vom Gewichtsverhältnis Mehl: Rotschlammsubstanz abhängig. Bei einer bestimmten Menge Mehlzusatz verliert der Schlamm die Fähigkeit, beim Waschen zu peptisieren, er ist daher durch die Wirkung der Stärke*) irreversibel aggregierbar geworden. Orientierende Versuche haben ergeben, daß das Mehl nahezu quantitativ am Rotschlamm adsorbiert wird. Rein phänomenologisch kann die Wirkung der Stärke in dem Sinne aufgefaßt werden, daß sie die Wechselwirkungen zwischen Rotschlammteilchen und Aluminatlösung beeinflußt, und zwar ganz allgemein die „Solvatation" herabsetzt**). Da die Peptisation des Rotschlamms auf eine elektrische Aufladung der Teilchen zurückzuführen ist und auf der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht beruht, so spricht das Ausbleiben der Peptisation bei den mit Stärke behandelten Präparaten für den Tatbestand, daß im Aggregationsmechanismus und in der Struktur der Aggregate eine Veränderung vor sich gegangen ist.

Auf Grund dieser Darlegungen ergibt sich für den Gegenstand der vorliegenden Arbeit folgende Problematik:

1. Das Studium der Veränderungen in den Eigenschaften und der Struktur des Schlamms bei allmählicher und steigender Zugabe von Mehl bzw. Stärke.

2. Festlegung der Vorbedingungen für die aggregierende Wirkung der Stärke.

3. Untersuchungen über die Natur und die Festigkeit der Bindung der Stärke an den Rotschlamm.

4. Untersuchungen über die Schutzwirkung der Stärke.

*) Vergleichende Versuche mit Mehl und Stärke haben ergeben, daß besonders Kornmehl eine etwas stärkere Wirkung als reine Stärke ausübt. Obwohl in beiden Fällen als wirksames Mittel die Stärke in Betracht kommt, ist bei Mehl auch eine Wirkung der anderen Bestandteile zu berücksichtigen.

**) Dabei sind, genau genommen, zwei Wirkungen zu unterscheiden: Wechselwirkungen zwischen den Rotschlammteilchen und den Rotschlammteilchen mit der Aluminatlösung. Obwohl, wie weiter unten gezeigt werden soll, die erhöhte Aggregationsbereitschaft bei Zugabe von Stärke auf erhöhte Wechselwirkungen zwischen den Rotschlammteilchen zurückgeführt werden muß, ist zu berücksichtigen, daß die Adsorption der Stärke am Rotschlamm von einem teilweisen Verlust der Adsorptionsfähigkeit gegenüber dem Dispersionsmittel begleitet ist.

Experimenteller Teil

a) Allgemeines

Ein Teil der Untersuchungsmethodik ist bereits früher beschrieben worden (8). Für die vorliegenden Versuche kam ausschließlich Drniš-Bauxit zur Anwendung, welcher vor dem Aufschluß eine Stunde lang auf 300° C getrocknet wurde. Der nach dem Aufschluß mit „Rückkehr-Aluminatlauge" resultierende Rotschlamm, in der vorliegenden Arbeit als „Ausgangsschlamm" bezeichnet, diente als Ausgangspräparat für die nachfolgend beschriebenen Versuche. Er enthielt normalerweise 35—40 g Rotschlammtrockensubstanz per Liter Aluminatlösung von der Konzentration 100 g Al_2O_3/l.

b) Die Zunahme des irreversibel aggregierbaren Anteils bei steigender Zugabe von Mehl oder Stärke

In mehrere 1-Liter-Erlenmeyerkolben wurde je 50 ccm Reaktionsgemisch (Ausgangsschlamm + Aluminatlauge) gefüllt, bei einer Temperatur von 80° verschiedene Mengen in kaltem destilliertem Wasser aufgeschlämmte Maisstärke zugegeben, 30 Sekunden gerührt, auskühlen gelassen und mit kaltem Wasser durch Dekantation bis zum Ausbleiben der Peptisation gewaschen. Bei jeder Waschung war das Verdünnungsverhältnis 1:10. Um dem irreversibel aggregierten Anteil die Möglichkeit der ungehinderten Sedimentation zu geben, wurde bei jeder Waschung 40 Minuten gewartet. Der peptisierbare Anteil läßt sich durch Waschen entfernen. Der verbleibende Rückstand, welcher nicht peptisierbar ist, wurde filtriert und bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet. Um den Gehalt an Trockensubstanz zu bestimmen, wurde eine Probe mit so viel Mehl versetzt, daß aller Schlamm irreversibel aggregiert (etwa 0,50 g/l). Aus der Differenz von Gesamttrockensubstanz — nicht peptisierbarer Rückstand ergibt sich der peptisierbare Anteil, welcher in Prozenten ausgedrückt ist. Zur Kontrolle dieser Bestimmungen wurde auch der peptisierbare Anteil koaguliert, filtriert, getrocknet und gewogen.

c) Messung des Sedimentvolumens bei verschiedener Menge Mehlzugabe

Der in Aluminatlauge dispergierte Ausgangsschlamm wurde bei einer Temperatur von 90° auf eine Konzentration von 100 g Al_2O_3/l verdünnt, in mehrere Glaszylinder abgefüllt, verschiedene Mengen Mehl oder Stärke zugegeben, in einen Thermostat von 90° gestellt und das Sedimentvolumen nach 20 Stunden abgelesen.

d) Der Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung, im Moment der Zugabe von Stärke, auf den Effekt der irreversiblen Aggregierung des Schlamms, bei konstanter Menge Stärke, konstanter Temperatur und konstanter Menge Trockensubstanz

Zwei Liter in einer Aluminatlösung (von $C_L = 100$ g Al_2O_3/l) dispergierter Ausgangsschlamm (mit einer Feststoffkonzentration $C_R = 50{,}5$ g/l) wurde absitzen gelassen und die geklärte Aluminatlösung abgezogen. Der Schlamm wurde durch Dekantation bei 70° C gewaschen, bis der Anfangseffekt der Peptisation eintrat. Auf diese Weise war der Schlamm in 2 l Lösung von $C_l = 2$ g Al_2O_3/l dispergiert. Von der abgezogenen Aluminatlösung erhielt man durch Zugabe von Wasser verschiedene Verdünnungen. In mehrere Erlenmeyerkolben wurde jeweils 100 ccm dispergierter Schlamm und 200 ccm Aluminatlösung verschiedener Konzentration zugegeben. Es resultierten dadurch Präparate gleicher Feststoffkonzentration aber verschiedener Konzentration der Lösung. Danach erfolgte Erwärmung auf 80° C, Zugabe von 10 ccm Maisstärkesuspension (10 g

Stärke auf 1 l Wasser) und 30 Sekunden Durchrührung. Darauf wurden die Präparate eine Stunde lang sich selbst bei Zimmertemperatur überlassen und mit der Bestimmung des peptisierbaren Anteils, wie unter b) beschrieben, begonnen, nur mit dem Unterschied, daß zwecks besserer Definierung der Versuchsbedingungen (bei Verwendung von Stärke) bei jedem Präparat die Zahl der Waschungen genau 20 betrug.

e) Der Einfluß der Temperatur des Schlamms, im Moment der Zugabe von Stärke, auf den Effekt der irreversiblen Aggregierung, bei konstanter Menge Stärke, konstanter Konzentration der Aluminatlösung ($C_L = 104$ g Al_2O_3 *je Lit.) und konstanter Trockensubstanz* ($C_R = 50{,}5$ g/l)

Es wurde von 1 Liter Ausgangsschlamm, der in einer Aluminatlösung von 104 g Al_2O_3/l dispergiert war, ausgegangen, in mehrere Erlenmeyerkolben je 100 ccm abpipettiert und zu jeder Probe noch 100 ccm geklärte Aluminatlösung zugegeben. Danach erfolgte Erwärmung der einzelnen Proben auf verschiedene Temperaturen und Zugabe von 10 ccm Maisstärkesuspension (vergl. dazu d)). Nach Durchrührung (30 Sekunden) wurden die Proben wie unter d) behandelt.

f) Versuche über die Schutzwirkung der Stärke

Bei Zugabe einer größeren Menge Stärke zum dispergierten Schlamm beobachtet man unter bestimmten Bedingungen eine gegenteilige Wirkung: statt Aggregierung herbeizuführen, tritt Schutzwirkung auf. Zur systematischen Prüfung wurde in eine Anzahl von Eprouvetten die gleiche Menge Schlamm und Aluminatlösung eingefüllt und in gleiche Volumina verschieden konzentrierte Stärkesuspensionen zugegeben, durch langsame Drehung der Eprouvetten der Inhalt durchgemischt und das Aussehen der Aluminatlösung nach dem Absetzen des Rotschlamms geprüft.

Resultate

In der Abb. 1 ist auf der Abszisse die Anzahl g Stärke pro Liter verdünntes Reaktionsgemisch, auf der Ordinate der peptisierbare Anteil des Rotschlamms eingetragen. Dabei ist die feindisperse Komponente des Rotschlamms, also jener Anteil, welcher sich durch Peptisation entfernen läßt, gleich 100 gesetzt.

Der Anteil der irreversibel aggregierten Schlammsubstanz wächst somit annähernd linear mit der zugegebenen Menge Stärke, und rund 0,25 g pro Liter verdünntes Reaktionsgemisch (was 0,006 bis 0,007 g pro g Rotschlammtrockensubstanz entspricht) reicht aus, um das Rotschlammgel praktisch irreversibel zu aggregieren. In der technischen Praxis wird allerdings manchmal die Beobachtung gemacht, daß diese Menge oftmals nicht genügt, was Anlaß zur Vermutung gibt, daß auch bei diesen Erscheinungen der Reaktionsmechanismus beim Aufschluß eine Rolle spielt. Die Wirkung der Stärke ist eine dauernde. Der irreversibel aggregierte Schlamm läßt sich auch nach mehreren Tagen Stehens bei erhöhter oder Zimmertemperatur nicht durch Waschen peptisieren. Auch kann der Schlamm mehrere Stunden in Aluminatlösungen von der Konzentration 100 bis 300 g Al_2O_3/l gekocht werden, ohne daß der Charakter der irreversiblen Aggregierung dadurch beeinflußt wird. Es folgt aus diesen Resultaten, daß in diesen Konzentrationsbereichen und unter angeführten Reaktionsbedingungen die Stärke quantitativ und irreversibel an den Rotschlamm gebunden wird und diesem veränderte Eigenschaften verleiht.

Für eine solche Wirkung sind jedoch gewisse Voraussetzungen notwendig, wobei im Moment der Zugabe von Stärke drei Faktoren eine entscheidende Rolle spielen: Die Konzentration der Aluminatlösung, deren Temperatur und der Zustand der Stärke. Abb. 2 enthält die Resultate über den Einfluß der Konzentration der Aluminatlösung im Moment der Zugabe von Stärke auf den irreversiblen Charakter der Aggregierung.

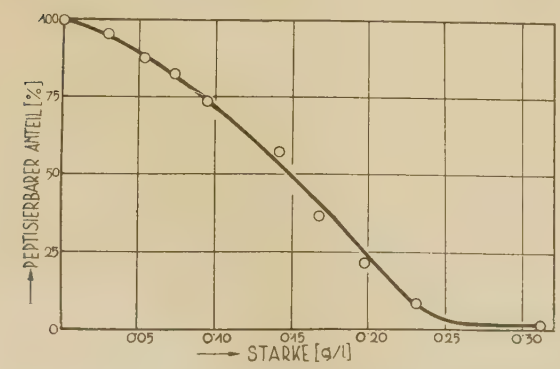


Abb. 1 Die Zunahme des irreversibel aggregierbaren Anteils von Rotschlamm bei steigender Zugabe von Stärke

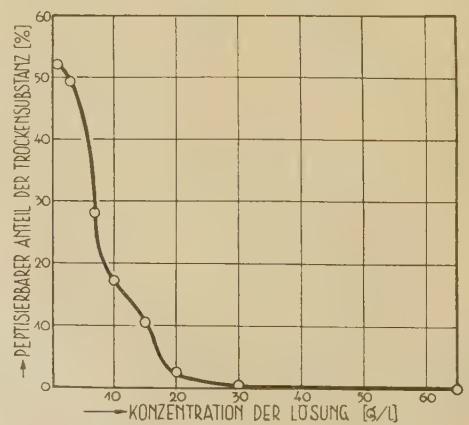


Abb. 2 Die Abhängigkeit des irreversibel aggregierbaren Anteils von Rotschlamm von der Konzentration der Aluminatlösung. Konstante Größen: Stärkezusatz (0,02 g Stärke/g Trockensubstanz), Temperatur (80° C)

Die Abszisse enthält die Konzentration der Aluminatlösung ($= C_L$), während die Ordinate den prozentuellen peptisierbaren Anteil der Gesamttrockensubstanz enthält.

Den Einfluß der Temperatur gibt Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2

Konstante Größen: Konzentration der Aluminatlösung ($C_L = 104$ g Al_2O_3/l), Konzentration an Trockensubstanz ($C_R = 50{,}5$ g/l), Stärkezusatz (0,02 g/g Trockensubstanz)

Bezeichnung des Präparates	1	2	3	4	5	6
Temperatur ° C	80	70	60	50	30	20
% peptisierbarer Anteil der feindispersen Komponente	0,0	0,173	0,059	2,80	3,57	4,45

Eine frisch zubereitete Stärkesuspension gibt, gleichgültig, ob sie in einem neutralen oder alkalischen Dispersionsmittel aufgeschlämmt wird, stets irreversible Aggregierung. Eine 3 Tage alte kolloide Stärkelösung mit einem p_H-Wert 10—11 verliert teilweise ihre Wirksamkeit, zeigt jedoch Schutzwirkung und beeinflußt in negativer Weise die Klärung des Rotschlamms. So wurde zu zwei Ausgangsschlammpräparaten mit verschiedener Klärfähigkeit (entstanden vorwiegend nach Reaktionsmöglichkeit A bzw. B) zunächst 0,3 g Mehl per Liter verdünntes Reaktionsgemisch zugegeben und die Klärung gemessen. Sodann erfolgte weiterer Mehlzusatz, wobei frische und drei Tage alte Lösungen verwendet wurden. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3.

Tabelle 3

Der Einfluß der Alterung der Stärke auf die aggregierende Wirkung

Charakteristik des Präparates		Ausgangsschlamm + 0,3 g Mehl/l	frische Lösung 0,162 g/l	frische Lösung 0,243 g/l	3 Tage alte Lösung 0,162 g/l	3 Tage alte Lösung 0,243 g/l
Klärfähigkeit in cm nach 10 Minuten	A	20,0	21,0	20,0	15,3	14,0
	B	14,7	15,5	—	10,8	—

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß für eine optimale Wirkung der Stärke bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein müssen.

Die veränderten Eigenschaften, welche durch die Bindung der Stärke an den Schlamm festzustellen sind, lassen sich besonders aus den Mikrophotographien erkennen. Die Abb. 3 und 4 zeigen eine 50-fache Vergrößerung des gleichen Schlamms, welcher in einer Aluminatlösung ($C_L = 100$ g Al_2O_3/l) dispergiert ist. Abb. 3 stellt den Rotschlamm ohne Stärkezusatz dar, welcher aus lockeren Aggregaten unbestimmter Kontur besteht. Unter den einzelnen Aggregaten, welche keine mechanische Widerstandsfähigkeit besitzen, findet man noch wesentlich kleinere Teilchen. Um jeglichen mechanischen Einfluß auf die Präparate auszuschalten, wurde ein größerer Tropfen Schlamm auf den Objektträger gebracht und ohne Deckglas die photographische Aufnahme durchgeführt. Abb. 4 entspricht 0,5 g/l Stärkezusatz.

Die Abb. 5 und 6 zeigen die gleichen Präparate bei 960-facher Vergrößerung. Beide Aufnahmen wurden bei aufgelegtem Deckglas durchgeführt. In Abb. 5 zerfielen die Aggregate unter dem Druck des Deckglases in kleinere Anhäufungen, wobei recht deutlich die Bauelemente des Gels, freie und aggregierte Teilchen, feststellbar sind. Abb. 6 entspricht wieder einem Zusatz von 0,5 g Stärke/l. Freie Teilchen sind hier

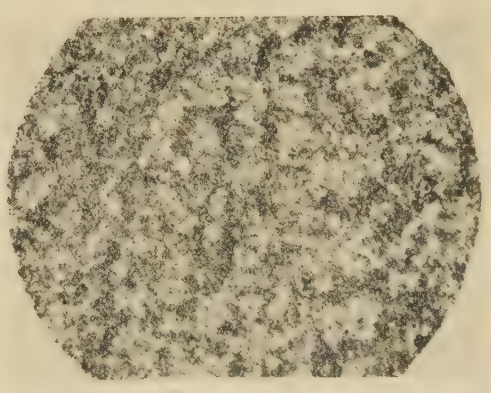


Abb. 3 Rotschlamm in Aluminatlösung (ohne Stärkezusatz). ca. 45-fache Vergrößerung

Abb. 4 Rotschlamm in Aluminatlösung unter Zusatz von 0,5 g Stärke/l. ca. 45-fache Vergrößerung

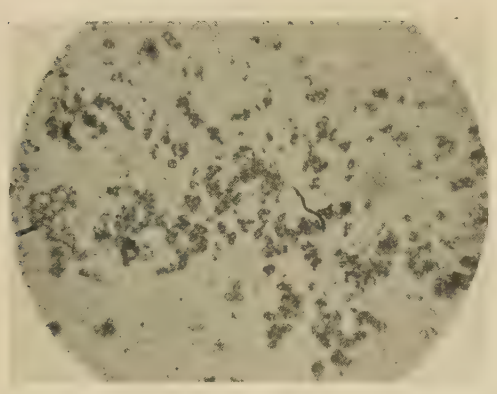


Abb. 5 Rotschlamm in Aluminatlösung (ohne Stärkezusatz). 820-fache Vergrößerung)

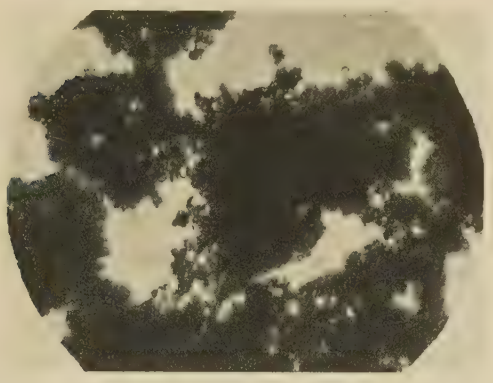


Abb. 6 Rotschlamm in Aluminatlösung unter Zusatz von 0,5 g Stärke/l. 820-fache Vergrößerung

kaum feststellbar, die Kontur der Aggregate bleibt selbst unter dem Druck des Deckglases scharf. Als aufbauendes Element der Makrostruktur kann hier nicht mehr das Elementarteilchen des Rotschlamms angesehen werden, vielmehr tritt an seine Stelle ein in sich geschlossenes, aus kolloider Stärke und Rotschlamm bestehendes, irreversibles Aggregat.

Die Ergebnisse der weiteren mikroskopischen Untersuchungen über den Einfluß der Stärke auf die Struktur des Schlamms bei verschiedenen Konzentrationen der Aluminatlösung lassen sich in geeigneter Weise durch das Schema in Tabelle 4 wiedergeben.

Bei Schlamm ohne Mehlzusatz sind somit zwei Konzentrationsgebiete vorhanden, in welchen Dispergierung auftritt. Bei sehr niedriger Konzentration des Dispersionsmittels erfolgt Peptisation infolge elektrischer Aufladung der Elementarteilchen. Bei sehr hoher Konzentration der Aluminatlösung sind es die starken Wechselwirkungen zwischen den Elementarteilchen bzw. den sehr kleinen Aggregaten und dem Dispersionsmittel, die ganz allgemein als Solvatation bezeichnet werden können und im Sinne einer Dispergierung wirken. Durch die Zugabe von Stärke bleibt die Peptisation bei einer bestimmten Konzentration gänzlich aus, während bei hoher

Tabelle 4

Übersicht über die Struktur des Rotschlamms bei steigender Zugabe von Stärke und verschiedener Konzentration der Aluminatlösung

	Konzentration des Dispersionsmittels			
	50 g Al_2O_3/l	120 g Al_2O_3/l	190 g Al_2O_3/l	250 g Al_2O_3/l
Rotschlamm	vollständige Aggregierung (gut entwickelte, labile Aggregate, ohne Elementarteilchen) →	Übergangsformen: kleinere Aggregate, bei Anwesenheit von einzelnen freien Elementarteilchen →	Anfang der Dispergierung, sehr kleine Aggregate mit vielen Elementarteilchen →	vollständige Dispergierung der Aggregate
Rotschlamm + 0,24 g Stärke/l	Übergänge zu kompakteren, jedoch auf Druck wenig widerstandsfähigen Aggregaten →	Übergangsformen, keine Anwesenheit von Elementarteilchen →	wie oben, nur weniger freie Elementarteilchen	
Rotschlamm + 0,56 g/l Stärke	kompakte, elastische und widerstandsfähige Aggregate →	weniger kompakte und weniger elastische Aggregate →	labile und kleinere Aggregate	
Rotschlamm + 0,56 g Stärke/l, unter Druck des Deckglases	die Aggregate werden nicht gespalten →	ohne freie Elementarteilchen Spaltung am Rand der Aggregate, unter Beibehaltung ihrer Form →	Spaltung unter Übergang in eine dünne, diffuse Schicht miteinander verbundener Elementarteilchen	

Konzentration der Aluminatlösung der Stärkezusatz die dispergierende Tendenz des Dispersionsmittels zwar nicht gänzlich aufhebt, jedoch wesentlich hemmt. Beide Erscheinungen sprechen für eine beträchtliche Festigkeit der Bindung der Stärke an den Rotschlamm.

Bei Zusatz von mehr als 0,5 g Stärke/l finden bis zum Eintritt der Gelatinierung (9) keine äußerlich sichtbaren strukturellen Veränderungen statt. Erst dann erfolgt eine sichtbare Lockerung der Rotschlamm-Stärke-Aggregate. Die Verhältnisse lassen sich hier am besten durch die Messung des relativen Schlammvolumens wiedergeben. (Vgl. dazu Abb. 7.)

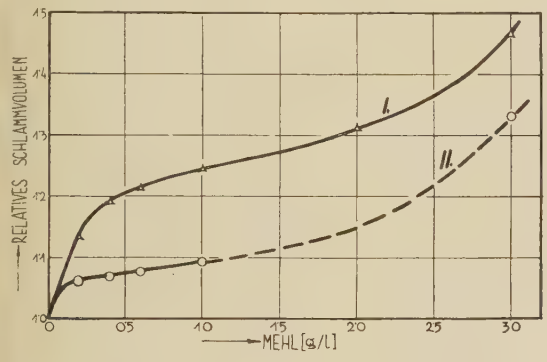


Abb. 7 Die Abhängigkeit des relativen Rotschlammvolumens von der Stärkezugabe

Auf der Abszisse ist die Menge Mehl, welche nach der Verdünnung des Reaktionsgemisches zugegeben wurde, eingetragen, während die Ordinate den relativen Volumenanteil, das ist der Quotient des Schlammvolumens mit Mehlzusatz und des Schlammvolumens ohne Mehlzugabe nach einer Klärzeit von 20 Stunden, enthält. Da nach 20 Stunden im Schlammvolumen keine wesentlichen Volumenänderungen mehr eintreten, so können diese Werte dem Sedimentvolumen gleichgesetzt werden. Kurve I entspricht einem normalen Ausgangsschlamm, während Kurve II einem Versuch entspricht, wo bereits beim Aufschluß eine geringe Menge Mehl zugegeben wurde. Über die günstigen Wirkungen einer geringen Mehlzugabe vor dem Aufschluß wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet (10). Man erhält eine Art „Voraggregierung" des Bauxits, wodurch eine Koagulation des Na-Al-Silikats erleichtert wird. Der Unterschied zwischen beiden Kurven weist darauf hin, daß die Veränderungen in der Struktur des Schlamms durch Mehlzusatz stark von den Entstehungsbedingungen abhängig sind. Der Verlauf beider Kurven ist jedoch sehr ähnlich und zeigt, daß bei der Aufnahme von Stärke durch den Rotschlamm in der Hauptsache drei Gebiete zu unterscheiden sind:

Von 0,0—0,5 g/l (vgl. Kurve I) ist die Adsorption der Stärke von einer beträchtlichen Volumenzunahme begleitet. Dabei entstehen in sich geschlossene, aus kolloider Stärke und Rotschlamm bestehende Aggregate, wobei die Gesamtoberfläche des dispersen Systems wesentlich verkleinert wird. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen deutlich das neue Strukturbild. Die Folge davon ist, daß im Bereich von 0,5 bis 2,0 g/l eine Art Stagnation eintritt*). In diesem Gebiet ändert sich, was in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Untersuchungen steht, nur wenig die Struktur des Schlamms. Bei weiterer Erhöhung der Stärkekonzentration werden in die Rotschlamm-Stärke-Aggregate mehr Stärketeilchen okkludiert, was besonders dann der Fall ist, wenn die Zugabe rasch erfolgt und in einer Vergrößerung des Schlammvolumens zum Ausdruck kommt. Schließlich kommt es bei noch größerer Konzentration der Stärke zur Gelatinierung des Systems, wobei eine bedeutende Volumenzunahme stattfindet. In einem solchen Zustand stellt der Schlamm kein Suspensoid-

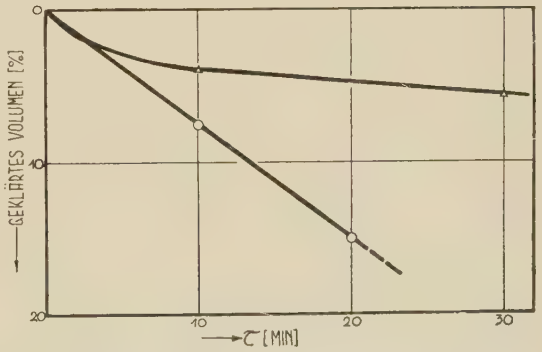


Abb. 8 Die Unterschiede in der Klärung des Schlamms als Suspensoidgel (0,2 g Stärke/l) und im Zustand der Gelatinierung (6,0 g Stärke/l)

*) Da eine Schutzwirkung der Stärke (vgl. weiter unten) erst bei viel höherer Konzentration der Stärke auftritt, wobei sich die Elementarteilchen des Schlamms mit Stärke absättigen, so kommt man leicht zum Schluß, daß die vorliegende Erscheinung auf eine wesentliche Verkleinerung der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Stagnation im Bereich über 0,5 g/l in Abb. 7 ist daher durch eine Absättigung der Oberflächen der Rotschlamm-Stärke-Aggregate zu erklären.

gel mehr vor*), er bildet ein zusammenhängendes System, mit gewisser Elastizität und Formbeständigkeit, welcher sich sehr schlecht absetzt (vgl. Abb. 8).

Es entspricht den allgemeinen Erfahrungen auf dem Gebiete der Kolloid-Kolloidreaktionen, daß die Stärke auch eine Schutzwirkung ausüben kann, da die Erscheinungen der Flockung, Schutzwirkung und Sensibilisierung nicht nur von der Natur der reagierenden Kolloide, sondern auch von ihrem gegenseitigen Mengenverhältnis abhängen (11). So wurde bereits im Verlaufe unserer früheren Untersuchungen festgestellt, daß bei Konzentrationen von etwa 100 g Al_2O_3/l gelegentlich auch nach der Zugabe von Stärke zwar der Hauptteil des Schlamms sich verhältnismäßig rasch absetzt, in der Lösung jedoch eine Trübung zurückbleibt, die darauf beruht, daß die Stärke auf diese Rotschlammteilchen eine Schutzwirkung ausübt. Durch mikroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, daß es sich dabei um Elementarteilchen des Rotschlamms handelt, welche durch Stärke geschützt werden und deshalb mit der Hauptmenge des Schlamms nicht klären können. In der Tabelle 5 sind die Resultate der im Abschnitt f) beschriebenen Versuche zusammengestellt.

Tabelle 5

Schutzwirkung der Stärke

Zugeführte Menge Stärke g/l	g/g Rotschlamm	Aussehen der Lösung
3,5	0,12	vollkommen klar
4,0	0,13	sehr schwache Trübung
4,5	0,15	sehr schwache Trübung
2,0	0,27	schwache Trübung
4,0	0,53	etwas verstärkte Trübung
6,0	0,80	starke Trübung
8,0	1,06	sehr starke Trübung

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, daß die Schutzwirkung vom Gewichtsverhältnis Stärke:Rotschlamm abhängig ist und bei 0,5—1,0 g Stärke auf 1 g Rotschlammsubstanz ein intensiver Effekt auftritt. Dabei ist es wesentlich, daß die Stärke rasch zugegeben und mit dem Rotschlamm langsam gemischt wird. Gibt man in eine derart geschützte Lösung weiteren Ausgangsschlamm hinzu, so hört die Schutzwirkung auf, die Lösung klärt sich, eine Beweis für die Tatsache, daß die an der Oberfläche der Elementarteilchen adsorbierten Stärketeilchen mit weiteren freien Schlammteilchen in Reaktion treten können.

Die Schutzwirkung der Stärke kann jedoch unter Umständen, trotz höherer Konzentration der Aluminatlösung, auch bei geringeren, als den weiter oben angeführten, Mengen in Erscheinung treten. Dies ist dann der Fall, wenn die Rotschlammaggregate durch sehr kräftiges Schütteln mechanisch zerstört werden. Ein Ausgangsschlamm, auf diese Weise behandelt, aggregiert von neuem und hinterläßt eine vollkommen klare Lösung. Bei Schlamm mit weniger als 0,25 g Stärke/l entsteht eine geringe, instabile Trübung, im Bereich von 0,25—0,50 g Stärke ist die Trübung stärker und stabiler, während oberhalb 0,50 g/l die Trübung allmählich die gleiche Intensität erhält, wie sie bei der Peptisation des Ausgangsschlamms unterhalb der Grenzkonzentration (C_L kleiner als 1 g Al_2O_3/l) der Peptisation beobachtet wurde. Für die Deutung dieser Erscheinung kommen zwei Ursachen in Betracht.

a) Bei der Zugabe von Stärke zum dispergierten Schlamm ist es selbst dann, wenn diese ganz langsam zugegeben wird, nicht zu vermeiden, daß einzelne Elementarteilchen gänzlich von kolloiden Stärketeilchen umhüllt werden (12). Durch Schütteln werden solche Teilchen aus den irreversiblen Aggregaten abgetrennt und bei der neuerlichen Aggregierung des Schlamms nicht zur Gänze wieder in die Aggregate eingebaut. Die Zahl dermaßen geschützter Elementarteilchen wächst mit der zugeführten Menge Stärke und der Art der Zugabe, weil dadurch die Möglichkeit einer lokalen Übersättigung erhöht wird.

b) Bei Stärkezusatz von mehr als 0,5 g/l bleibt ein Teil der Stärke, wegen Absättigung der Oberflächen der gebildeten Rotschlamm-Stärke-Aggregate, als kolloide Lösung zurück. Wenn die genannten Aggregate durch Schütteln teilweise zerstört werden, kommt es zur Bildung neuer Oberflächen, Elementarteilchen können sich ablösen und stehen für eine weitere Reaktion mit der Stärke zur Verfügung, wobei auch geschützte Teilchen entstehen. Ein experimenteller Beweis dieser Auffassung gelingt leicht, wenn man nach Zugabe von mehr als 0,5 g Stärke/l zum Rotschlamm die geklärte Lösung abgießt und mit frischem Ausgangsschlamm in Berührung bringt.

*) Den Charakter eines Suspensoidgels verliert der Schlamm teilweise schon unterhalb der Menge Stärkezugabe, welche irreversible Aggregierung hervorruft. Die gelatinösen Eigenschaften können in diesem Gebiet nur der Bindung Rotschlamm-Stärke-Rotschlamm zugeschrieben werden.

Dabei entstehen wiederum irreversible Aggregate und unter Umständen auch geschützte Rotschlammteilchen.

Auch die unter a) angeführte Auffassung läßt sich dadurch beweisen, daß man den eingedickten Schlamm mit Aluminatlösung etliche Male auswäscht, um die zurückbleibende kolloide Stärke zu entfernen. Nachfolgendes starkes Schütteln des Schlamms ergibt wiederum eine Trübung, die auf geschützte Teilchen zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Schutzwirkung der Stärke bei allen Konzentrationen der Aluminatlösung erreicht werden kann, die oberhalb des kritischen Wertes von 15 g Al_2O_3/l (vgl. dazu Abb. 2) liegen. Temperaturerhöhung, besonders wenn diese längere Zeit andauert, zerstört die Schutzwirkung der Stärke.

Längeres Kochen eines irreversibel aggregierten Schlamms ist von verschiedenen bleibenden strukturellen Veränderungen begleitet. Dabei wird das Schlammvolumen verkleinert, der lyophile Charakter somit herabgesetzt. Nach einer solchen Behandlung verliert der Schlamm, selbst bei größerem Stärkezusatz, die Fähigkeit, durch Schütteln geschützte Teilchen zu bilden.

Diskussion

Vom Standpunkt des Dispersitätsbegriffes der zur Diskussion stehenden Komponenten des vorliegenden Systems hat man es mit einem dispersen Anteil zu tun, dessen Elementarteilchen der Größe nach an der Grenze von groben und kolloiden Dispersionen liegen (13). Der Durchmesser der Rotschlammteilchen liegt zwischen 0,2 bis 2,0 Mikronen. Sie stellen chemisch keinen einheitlichen Körper vor, sondern ein Gemisch mehrerer Komponenten, welche kolloide Dimensionen besitzen. Nach dem Verhalten gegenüber dem Dispersionsmittel liegt das System an der Grenze von lyophilen und lyophoben Stoffen. Der disperse Anteil ist in einem Dispersionsmittel von verhältnismäßig hoher Elektrolytkonzentration dispergiert und reagiert mit einer Lösung eines Kolloids von recht ausgeprägtem lyophilen Charakter. Dabei wird, zumindest bei kleinen Konzentrationen, die Stärke fast quantitativ am Rotschlamm festgehalten. Man kann generell diese Erscheinung als Adsorption bezeichnen, wenn man ganz besonders den weiten Rahmen dieses Begriffs vor Augen hat (14). Eine solche Klassifizierung wird jedoch den Verhältnissen nur teilweise gerecht.

Bei der Abscheidung der Stärke am Rotschlamm werden neue Aggregate gebildet, welche dem System wesentlich veränderte Eigenschaften verleihen. Irreversible Aggregierbarkeit, verhältnismäßig großer Widerstand gegen chemische und äußere Einflüsse, lineare Abhängigkeit des irreversiblen Anteils von der Konzentration der Stärke, sowie die Fähigkeit der irreversiblen Aggregate, alle Elementarteilchen des Rotschlamms zu binden, bilden die experimentelle Grundlage für die Ansicht, daß eine Kolloid-Kolloidreaktion vorliegt, wobei bestimmte Gruppen des Stärkemoleküls mit aktiven Zentren der Rotschlammoberfläche einen Oberflächenkomplex bilden, also Chemosorption eintritt. Eine weitere experimentelle Stütze ist ferner der Tatbestand, daß größere am Schlamm adsorbierte Stärkemengen mit weiteren Mengen Ausgangsschlamm in Reaktion treten können, wobei wiederum irreversible Aggregate entstehen.

Als Vorbedingung für eine Reaktion ist nicht nur alkalisches Medium, sondern eine bestimmte OH-Konzentration notwendig (vgl. dazu Abb. 2), was die Vermutung nahelegt, daß die Stärke erst aktiviert werden muß. Bei sehr niedriger Konzentration der Aluminatlösung (etwa 1 g Al_2O_3/l) ist, wie bereits erwähnt, ein Teil des Schlamms schon peptisiert, während sich der Rest in noch schwach aggregiertem Zustand im Bodenkörper befindet. Bei der Zugabe der Stärkesuspension zu einem solchen System zeigt sich an dem Peptisat keine Wirkung. Am Bodenkörper wurde dagegen eine starke, doch reversible, aggregierende Wirkung beobachtet, was auf die Möglichkeit kapillar-elektrischer Wirkungen hinweist*). In Abb. 2 stellt man nämlich zwei Inflexionen fest, die zwei Wendepunkten des dy/dx-Wertes entsprechen. Der erste Wendepunkt ist in guter Übereinstimmung mit dem Minimum des Sedimentvolumens (als Funktion der Konzentration der Aluminatlösung) von Ausgangsschlamm, und der zweite Wendepunkt entspricht der OH-Konzentration, bei welcher die Aktivierung der Stärke im Sinne einer irreversiblen Aggregierung hervorgerufen wird. Diese Aktivierung tritt erst oberhalb einer Konzentration von 15 g Al_2O_3/l ein. Dieser Befund steht in verhältnismäßig guter Über-

*) Darüber wird näher in einer weiteren Veröffentlichung berichtet.

einstimmung mit den Untersuchungen von Samec (15) und Meyer (16) über die Alkoholatbildung von Stärke mit Alkalien. Aus diesen Tatsachen erkennt man, daß bei der komplexen Bindung der Stärke recht ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der Bildung von Metallkomplexen aus Polyoxyverbindungen, wie Weinsäure, Zucker, Zuckeralkohole, Glyzerin mit Metallhydroxyden. Nach Traube (17) hat man sich den Vorgang der Komplexbildung so vorzustellen, daß die Lösung eines Polyoxykörpers durch Alkalien aktiviert werden muß, wobei eine Alkoholatbildung eintritt. Dadurch wird die Reaktivität der anderen Hydroxylgruppen erhöht und diese erhalten die Möglichkeit, mit dem Metallhydroxyd zu reagieren. Aus den Arbeiten von Stumpf (18) geht hervor, daß im Gebiet der Aktivierung die Vergrößerung der OH-Konzentration von einem Zuwachs des komplexlöslichen Anteils begleitet ist. Analoge Verhältnisse findet man bei dem vorliegenden System, wo der irreversibel aggregierbare Anteil mit der OH-Konzentration wächst, also die Fähigkeit zur Komplexbildung zunimmt.

Die Veränderungen in der Struktur der gebildeten Rotschlamm-Stärke-Aggregate bei allmählicher und steigender Zugabe von Stärke lassen sich auf Grund der erhaltenen Resultate wohl am besten durch das Schema in Abb. 9 wiedergeben. Die schematische Darstellung der Stärketeilchen als kleine Kugeln ist hier nur insofern berechtigt, da die kolloiden Stärkepartikeln in jeder Richtung viel kleiner sind als die Elementarteilchen des Rotschlamms und allseits von reaktionsfähigen OH-Gruppen umhüllt sind.

Welcher Aggregat-Typus entsteht, ist jeweils vom lokalen Verhältnis Schlamm zu Stärke abhängig, wobei natürlich selbst bei der gleichmäßigsten Zugabe örtliche Übersättigungen an Stärke unvermeidbar sind. Alle Aggregate, welche auf Grund der komplexen Bindung Schlamm/Stärke entstehen, sind irreversibler Natur) und dieser Umstand bedingt, daß die aktiven Zentren an der inneren Oberfläche keineswegs mit Stärke abgesättigt sind. Im Augenblick der Bildung ist das Innere der Aggregate für eine weitere Aufnahme kolloider Stärketeilchen durch die Existenz der genannten komplexen Bindung „blockiert". Eine weitere Aufnahme von Stärke kann daher nur an der Oberfläche der Aggregate erfolgen.

Bei sehr langsamer Zugabe kleiner Mengen entstehen nur Aggregate vom Typus I und II. Die Größe der Aggregate und der irreversibel aggregierbare Anteil wachsen mit der Konzentration an Stärke, der letztere linear mit der zugegebenen Menge. Der Zustand, in welchem alle Elementarteilchen des Schlamms durch Stärke in den Aggregaten gebunden werden (somit irreversible Aggregierung eintritt), wird bei etwa $C_{St} = 0{,}25$ g/l erreicht. Der peptisierbare Anteil hat dann den Wert 0. Die aufbauenden Elemente der Makrostruktur, die Rotschlamm-Stärke-Aggregate, sind vollständig formiert, doch besteht an der äußeren, dem Dispersionsmittel zugänglichen Oberfläche noch keine komplexe Stärke-Bindung. Die Größe der Aggregate wächst bei weiterer Zugabe von Stärke, und die Geschwindigkeit der Klärung des Schlamms erreicht bei etwa 0,5 g Stärke/l ihr Maximum (19). Dieses Optimum ist dann verwirklicht, wenn an der Oberfläche der neuen Aggregate genügend Stärke vorhanden ist, um eine gegenseitige Ver-

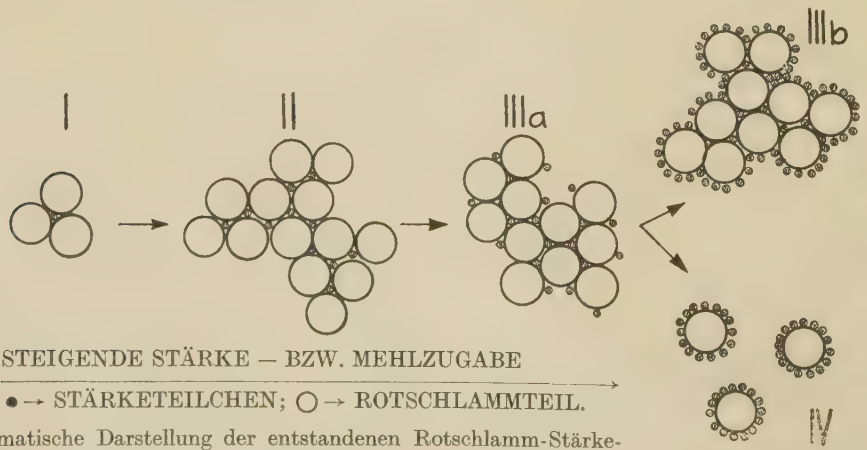


Abb. 9 Schematische Darstellung der entstandenen Rotschlamm-Stärke-Aggregate bei steigender und allmählicher Zugabe von Stärke

bindung zu dichten Makroaggregaten zu ermöglichen. Ganz allgemein gilt hier das Prinzip, daß die dichtest gepackten Aggregate dann entstehen, wenn auf der ganzen Oberfläche der Elementarteilchen genügend aktive Stellen vorhanden sind, da es anderenfalls zu einer orientierten Lagerung der Aggregate kommt, wodurch voluminöse Strukturen entstehen. In dem Schema in Abb. 9 entspricht dieses Intervall dem Übergang IIIa → IIIb.

Experimentell läßt sich beweisen, daß das Maximum der Klärgeschwindigkeit der Absättigung der Oberflächen durch Stärke vorgelagert ist. Trägt man die Klärgeschwindigkeit sowie das relative Sedimentvolumen (Schlammvolumen) in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Stärke auf (vgl. Abb. 10), so bemerkt man im ersten Falle (Kurve I) zwei charakteristische Punkte. Im Punkt *a* wird das Maximum der Klärung erreicht und angefangen von Punkt *b* bleibt diese bei weiterer Stärkezugabe konstant. Demgegenüber tritt in Kurve II, welche die Abhängigkeit des relativen Schlammvolumens von der Stärkezugabe zum Ausdruck bringt, nur ein charakteristischer Punkt auf.

Der Zustand, wo die Oberfläche bereits mit Stärke abgesättigt ist (Typus IIIb), bedingt dann eine Stagnation der Adsorption von Stärke und damit auch die Konstanz zweier wesentlicher Eigenschaften des Schlamms: des Sedimentvolumens und der Klärfähigkeit.

Eine Absättigung der Oberfläche der Aggregate hat auf deren inneren Aufbau keinen Einfluß mehr. Die Struktur bleibt

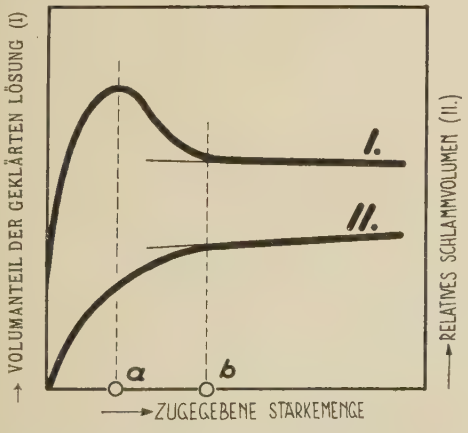


Abb. 10 Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen Klärgeschwindigkeit und relativem Sedimentvolumen.
Kurve I: Volumanteil der geklärten Lösung nach 30 Minuten
Kurve II: Relatives Schlammvolumen nach 20 Stunden.

auch bei weiterem Zusatz unverändert, bis schließlich der Zustand erreicht wird, in dem die Stärketeilchen genügend nahe beieinander sind, um die Gelatinierung des gesamten Systems einzuleiten (die Gelatinierungskonzentration reiner Stärke in Aluminatlösung liegt oberhalb 10 g Stärke/l). Dabei spielt auch die Schlammkonzentration eine wesentliche Rolle (20).

Der bisher diskutierte Mechanismus der aggregierenden Wirkung der Stärke erfolgte unter der Voraussetzung, daß keine lokalen Übersättigungen bei der Zugabe entstehen. Als logische Folge dieser Voraussetzung resultiert die Schlußfolgerung, daß in einem solchen Falle eine Schutzwirkung der Stärke ausbleiben müßte.

Praktisch sind solche Verhältnise kaum zu erreichen. Es ist selbst bei sehr langsamer Zugabe, die besonders bei Verwendung von Mehl in der technischen Praxis von ausschlaggebender Bedeutung ist*), stets mit lokalen Übersättigungen zu rechnen. Solche Übersättigungen sind um so größer, je rascher die Zugabe der Stärke erfolgt. Es ist leicht zu zeigen, daß dadurch auch die Gelatinierung früher, d. h. bei niedrigerer Konzentration eintritt, weil an Stärke angereicherte, sehr voluminöse und dabei kleinere Bauelemente des Gels entstehen, die schon bei normaler Schlammkonzentration (etwa 40 g/l) die völlige Immobilisierung des Systems bewirken können.

Ein durch Stärke geschütztes Elementarteilchen des Rotschlamms ist durch Typus IV dargestellt. Seine Entstehungsbedingungen sind dann gegeben, wenn es einem Elementarteilchen gelingt, in einen lokalen Übersättigungsbereich der Stärke zu gelangen. Solche Teilchen sind meist immer in den größeren Aggregaten „okkludiert" und können aus diesen durch starkes Schütteln isoliert werden.

Für die technische Praxis des Bayer-Verfahrens ergeben sich auf Grund der gewonnenen Resultate einige wichtige Schlußfolgerungen, welche wie folgt zusammengefaßt werden können:

a) Um das Mehl im praktischen Betrieb rationell auszunützen, dürfen nur verdünnte Mehlsuspensionen (maximal bis zu 10 g Mehl/l), welche sehr gleichmäßig aufgeschlämmt sein müssen, verwendet werden. Aus den Darlegungen geht ferner her-

*) In der technischen Praxis wird infolge lokaler Übersättigungen bei rascher Zugabe von Mehl dieses nur schlecht ausgenützt. Ein Teil des Mehls bleibt daher ohne aggregierende Wirkung.

vor, daß nur frisch hergestellte Suspensionen wirksam sind.

b) Eine solche Suspension darf nur ganz allmählich und unter möglichst guter Durchmischung zum Rotschlamm zugegeben werden.

c) Die Temperatur bei der Mehlzugabe ist möglichst hoch zu halten. Sie darf keinesfalls 80° C unterschreiten.

Zusammenfassung

1. Die aggregierende Wirkung von Mehl oder Stärke auf Rotschlamm in Aluminatlösung läßt sich als Kolloid-Kolloidreaktion klassifizieren. Die Untersuchungen über diese Frage werden durch den Umstand erschwert, daß Rotschlamm ein sehr kompliziertes System darstellt. In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten der Stärke zu den einzelnen Komponenten zunächst nicht behandelt, sondern der Rotschlamm als Gesamtsystem betrachtet.

2. Die Anlagerung von Stärke an Rotschlamm stellt eine Chemosorption dar, indem bestimmte Gruppen des Stärkemoleküls mit aktiven Zentren der Rotschlammoberfläche einen Oberflächenkomplex bilden. Bei der Abscheidung der Stärke am Rotschlamm werden Aggregate gebildet, welche dem System veränderte Eigenschaften verleihen, wobei die irreversible Aggregierbarkeit das hervorstechendste Merkmal ist.

3. Für die aggregierende Wirkung der Stärke sind bestimmte Voraussetzungen notwendig. Es muß eine bestimmte OH-Konzentration und erhöhte Temperatur vorhanden sein. Daher hat man in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur des Dispersionsmittels zwei gänzlich voneinander verschiedene Bereiche zu unterscheiden:

a) Die Wirkung von nicht- bzw. nicht vollständig aktivierter Stärke für den Bereich unterhalb von 15 g Al_2O_3/l bei erhöhter Temperatur und für alle Laugenkonzentrationen bei niedriger Temperatur → reversible Aggregierung.

b) Die Wirkung von aktivierter Stärke oberhalb 15 g Al_2O_3/l bei erhöhter Temperatur → irreversible Aggregierung.

In der vorliegenden Arbeit ist fast ausschließlich der Bereich b) behandelt.

4. Aus den Angaben der Literatur geht hervor, daß eine Alkoholatbildung der Stärke mit Natronlauge von mehr als n/4 erfolgt. Wird dieser Wert auf die Verhältnisse einer Na-Aluminatlösung übertragen, so steht Alkoholatbildung und Aktivierung der Stärke im Sinne einer irreversiblen Aggregierung in guter Übereinstimmung. Der komplexen Bindung der Stärke an den Rotschlamm geht daher eine Aktivierung durch Alkoholatbildung voraus.

5. Die Veränderungen in der Struktur der gebildeten Rotschlamm-Stärke-Aggregate bei allmählicher und steigender Zugabe von Stärke werden diskutiert und gezeigt, daß die Stärke unter besonderen Umständen auch als Schutzkolloid wirken kann.

6. Der Einfluß der zugegebenen Menge Mehl oder Stärke auf die Klärfähigkeit des Schlamms wird unter Berücksichtigung struktureller Gesichtspunkte erläutert und Schlußfolgerungen für die technische Praxis des Bayer-Verfahrens angeführt.

Literatur

1) Stumpf, K. E., Kolloid-Z. **78**, 193 (1937).

2) Pauli, W. und W. Kitaj, Kolloid-Z. **82**, 43 (1938).

3) Herrmann, E., I. Dvornik, O. Korelić und V. Matković, Kolloid-Z. **123**, 22 (1951); Arhiv kem. **23**, 82 (1951).

4) Herrmann, E., S. Maričić, und I. Dvornik, Kolloid-Z. **123**, 129 (1951).

5) Diese Beobachtung wurde erstmalig durch ein Patent der Dorr-Gesellschaft (F. P. 861741) mitgeteilt; vgl. dazu Fulda-Ginsberg, Tonerde, S. 40 (Berlin 1951).

6) Vgl. dazu (3) und (4).

6a) Überwiegen von Reaktionsmöglichkeit A oder B. Vgl. dazu den Abschnitt: „Über den Reaktionsmechanismus beim Aufschluß des Bauxits im Autoklaven" in der unter (3) zitierten Arbeit.

7) Vgl. dazu Abb. 3 der unter (4) zitierten Arbeit.

8) Vgl. dazu (3).

9) In diesem Zustand verliert der Schlamm die Flokkulierungstendenz, er bildet ein zusammenhängendes Gelgerüst, wobei große Mengen Dispersionsmittel immobilisiert werden. Vgl. dazu unsere früheren Veröffentlichungen: Kolloid-Z. **123**, 22 (1951), Abb. 7; Kolloid-Z. **123**, 129 (1951), Abb. 6 und 7.

10) Herrmann, E., J. Dvornik, O. Korelič und Matkovič, Kolloid-Z. **123**, 31 (1951), Abb. 9.

11) Pauli, Wo. und E. Valko, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), S. 358.

12) Diese Art der Schutzwirkung wird von P. A. Thiessen, Kolloid-Z. **101**, 241 (1942) als „Umhüllungsschutz" bezeichnet.

13) Ostwald, Wo., Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1944), bezeichnet als grobe Dispersionen solche Systeme, deren Einzelelemente einen Durchmesser von größer als 0,5 Mikronen besitzen, während kolloide Dispersionen sich über den Größenbereich von 0,5 Mikron bis 1 Millimikron erstrecken.

14) Vgl. dazu A. v. Buzagh, Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), Abschnitt: Grenzflächenerscheinungen.

15) Samec, M., Kolloid-Beih. **4**, 132 (1912). In einer Privatmitteilung wurde uns vom Autor eine Konzentration von $1-2\times10^{-1}$ n angegeben, was mit den Werten in (16) in verhältnismäßig guter Übereinstimmung steht.

16) Meyer-Mark (Makromolekulare Chemie **1950**, Seite 557) wörtlich zitiert: „In Natronlauge von mehr als 1/4 n quillt Stärke schon bei Zimmertemperatur; dabei wird NaOH zunächst aufgenommen, um allmählich zu einer Gallerte zu erstarren. Nach Reychler folgt die Reaktion Amylose-NaOH dem Massenwirkungsgesetz homogener Reaktionen. Es handelt sich um eine Alkoholatbildung; die Reaktion ist also analog der Bildung von Alkalizellulose aus Zellulose und Alkali. Auch mit LiOH und KOH reagiert Stärke entsprechend. In alkalischer Lösung ist Stärke luftempfindlich und wird abgebaut, was sich viskosimetrisch verfolgen läßt."

Dieser Tatbestand erklärt, warum alte alkalische Stärkelösungen hemmend auf die Aggregierung wirken. In der Praxis ist es daher wichtig, immer frische Lösungen zu verwenden und die Stärke-Suspensionen in Wasser aufzuschlämmen. Eine Konzentration von 15 g Al_2O_3/l entspricht (bei einem Molverhältnis $Al_2O_3:Na_2O$ = 1:1,9) 17,8 g Na_2O. Rechnet man, daß für die Aluminatbildung 9 g Na_2O nötig sind, so verbleibt ein Rest an freiem Alkali von 8,8 g Na_2O/l. Eine Konzentration von n/4 NaOH entspricht 7,7 g Na_2O/l.

17) Traube, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2094 (1930).

18) Vgl. dazu (1).

19) Vgl. dazu Abb. 7 in der unter (3) zitierten Arbeit.

20) Den Einfluß der Schlammkonzentration auf die Gelatinierung kann man besonders anschaulich aus den Ergebnissen des Fließverhaltens entnehmen. Vgl. dazu Abb. 6 und 7 der unter (4) zitierten Arbeit.

Messungen des rheologischen und thixotropen Verhaltens von Bentonitsuspensionen

Von F. Höppler, Medingen b. Dresden

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Mai 1952)

Bentonit gehört zu den anorganischen Netzpolymeren, d. h. jeder Rest der Polykieselsäure und des Aluminiumhydroxydes, mit Ausnahme der endständigen Reste, ist mit drei oder mehr anderen Resten derart verbunden, daß flächenartige Riesenmoleküle entstehen, die lamellenartig zu einem Festkörper verbunden sind. Die von U. Hofmann[1]) vertretene Ansicht, daß die Struktur des Montmorillonits der des Pyrophyllits entspricht, erklärt das enorme Wassereinlagerungsvermögen u. E. nicht so gut wie die wahrscheinlichere Auffassung von Edelmann und Favejee[2]), wonach die Hydroxylgruppen in die Grenzschicht verlegt werden. Die bis zu viermolekularen Wasserschichten (Dicke bis 12 Å) dürften sich leichter an Hydroxyl- als an Kieselsäuregruppen anlagern (Abb. 1).

Für die nachstehenden Untersuchungen standen zwei Bentonite zur Verfügung, ein Bentonit (Montmorillonit) der Fundstätte Wyoming (USA) (im weiteren als Naturbentonit bezeichnet) und ein Basenaustauschprodukt aus Fullererde der Firma Erbslöh u. Co. in Geisenheim (im weiteren als künstlicher Bentonit bezeichnet). Beide Bentonite zeigten bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung keinerlei wesentliche Strukturunterschiede, nur erwies sich

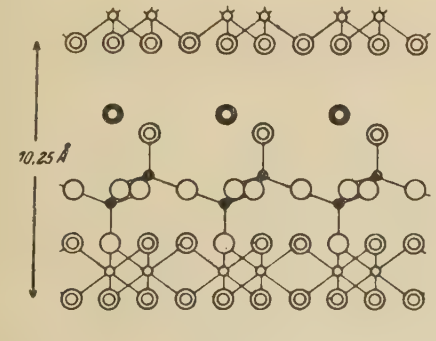


Abb. 1 Zur Struktur von Bentonit

[1]) Hofmann, U., K. Endell und Wilm, Z. Kristallogr. **86**, 340 (1933).

[2]) Edelmann, C. H. u. L. Favejee, Z. Kristallogr. **102**, 417 (1940).

der Naturbentonit feiner lamellar dispergiert: die Schichtpakete waren im Mittel etwa nur ein Viertel bis ein Zehntel so dick wie beim Kunstbentonit, viele Einzellamellen konnten im Bild beobachtet werden.

U. Hofmann[3]) erklärt das enorm große Sedimentationsvolumen der Bentonite damit, daß in wäßriger Suspension die ins Gitter eingebauten Alkali-Ionen abdissoziieren. Die Bentonitteilchen bleiben als mehrwertige Anionen zurück und stoßen sich ab. Es entsteht hierbei ein Kapillargel, bei dem die Immobilisierung des Dispersionsmittels (Wasser) durch einfaches mechanisches Einschließen (Kartenhausstruktur, Abb. 2) erfolgt. Diese Immobilisierung findet zusätzlich zu der eindimensionalen Lamellenquellung und der Wasserbindung durch Lyosorption statt.

Beide Bentonite ergaben in 10 %iger Suspension derartige wohlausgebildete Gele, die aber nicht sofort, d. h. innerhalb weniger Stunden, als im Quellungsendzustand befindlich angesehen werden dürfen. Beim natürlichen Bentonit ist innerhalb von etwa 4 Tagen ein deutlicher Viskositätsabfall von etwa 25 % zu beobachten (Abb. 3), d.h. erst nach dieser Zeit blieb die Viskosität (dann über Monate) völlig konstant[4]).

Umgekehrt quillt der Kunstbentonit sehr langsam aus und erreicht erst nach etwa der gleichen Zeit den Endzustand[5]). Darum wurden alle hier mitgeteilten rheometrischen Messungen nur an 90 bis 100 Stunden alten Suspensionen und Gelen vorgenommen.

Das erste Meßbeispiel zeigt zugleich, daß von einer „Viskosität" oder „Zähigkeit" der Bentonitsole und -gele im Sinne der reinviskos fließenden Flüssigkeiten schlecht-

[3]) Hofmann, U., Kolloid-Z. **69**, 531 (1934).

[4]) Die in jeder Bentonitsuspension sich bald ansiedelnde Algen- und Bakterienflora (Bentonitgel dient bekanntlich auch als Nährbodengrundlage für Bakterienkulturen) kann nicht die Ursache sein, denn diese Erscheinung war auch bei aseptischer Alterung, bei Lichtabschluß und Zugabe eines Kristalles Thymol, zu beobachten.

[5]) Mikroorganismen konnten hier nicht nachgewiesen werden, was bei dem hohen p_H-Wert des Kunstbentonitgels von 11,5 verständlich erscheint, Naturbentonit hatte ein p_H von 5,8.

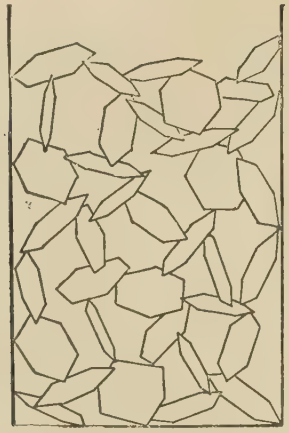


Abb. 2 Kartengerüst (nach U. Hofmann)

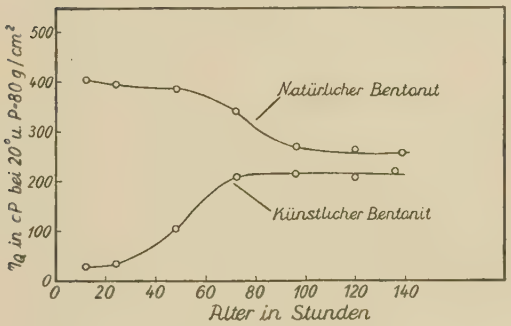


Abb. 3 Alterungseffekt der „Quasiviskosität" der beiden untersuchten Bentonite

hin nicht mehr gesprochen werden kann. Ein exakt arbeitendes Absolutviskosimeter für heterogene Stoffe gibt es bis heute noch nicht. Die Funktion Schubspannung-Fließgeschwindigkeit ist in jedem Falle von den geometrischen Abmessungen des Meßinstrumentes abhängig, ganz gleich, ob ein Kapillarviskosimeter, ein Rotationsviskosimeter, Kugelfallviskosimeter usw. verwendet wird. Auch selbst dann, wenn wir Viskositätsangaben heterogener (vor allem strukturviskoser) Systeme durch Beiwerte im CGS-System kennzeichnen, dürfen diese Angaben durchaus nicht als absolute Festwerte angesprochen werden. Wie die weiter unten angeführten Meßergebnisse verschiedener Autoren zeigen, ist es aber schon ein bedeutender Gewinn für Forschung und Technik, wenn reproduzierbare Vergleichsmessungen unter definierten Bedingungen durchgeführt werden können und also seitens der feinmechanischen Industrie Meßinstrumente mit auf wenige μ genauen geometrischen Abmessungen zur Verfügung stehen. Solche Vergleichsuntersuchungen erlauben, eine „Viskosität" derartiger Stoffe zu definieren. Setzt man für einen gegebenen Wert des Schergefälles eine dem Newtonschen Ansatz entsprechende Beziehung zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgradienten an, so kommt man zu dem Begriff der „Quasiviskosität" (η_Q), welche das „Verhalten" eines Stoffes in gewisser Weise zu kennzeichnen erlaubt: Die Quasiviskosität (η_Q) als scheinbare Viskosität bei gegebener Schubspannung (τ) oder gegebenem Druck (P) eines heterogenen Systems ist demnach der Viskosität (η) eines homogenen Systems äquivalent, d. h. η bestimmt den Zustand eines Stoffes, η_Q sein Verhalten, bzw. stellt die Quasiviskosität eine unbenannte Zahl dar, die angibt, um wievielmal unter den gegebenen Bedingungen der untersuchte Stoff „viskoser" (dickflüssiger) erscheint als Wasser bei 20° ($\eta = 1{,}00$ cP).

Für die hier mitgeteilten Messungen wurde das Rheo-Viskosimeter nach Höppler verwendet. Es erlaubt einesteils exakte Viskositätsbestimmung reinviskoser Flüssigkeiten im Meßbereich von 0,5 ... 10^7 cP, andernteils eine rheologische Untersuchung von Viskositätsanomalien an Kolloiden, wie Emulsionen, Suspensionen, grobdispersen Systemen und strukturviskosen Stoffen aller Art bis zu breiartiger Konsistenz.

An dem einen Ende eines im indifferenten Gleichgewicht befindlichen doppelarmigen Hebels (1) ist eine mit einem Glasstab verbundene Kugel (2) pendelnd aufgehängt. Durch ein kleines definiertes Gewicht (3) wird die Kugel so weit von der Lotrechten abgelenkt, daß sie soeben die Wandung des mit dem zu untersuchenden Material gefüllten Hohlzylinders (4) leicht berührt. Die auf die Waagschale (5) aufgelegten Gewichte (6) drücken dann die Kugel durch den Versuchsstoff, der den sichelförmigen Ringspalt zwischen Kugel und Hohlzylinder laminar durchströmt.

Das andere Ende des Hebelarmes ist mit einem fast trägheitslos arbeitenden Wegmesser (7) gekuppelt. An einer Skala wird der 30 mm lange Weg (s) der Kugel verfolgt und die Meßzeit (t) mit einer Stoppuhr bestimmt. Der Quotient s/t entspricht der mittleren Fließgeschwindigkeit bei den jeweils verwendeten, auf den Gewichten verzeichneten Belastungen (10 ... 200 g je cm²), die der mittleren Schubspannung proportional sind. Hierdurch wird die Aufnahme von Fließkurven in einem Bereiche von 1:20 ermöglicht. Durch fünf auswechselbare Meßbehälter von unterschiedlicher lichter Weite (die Kugel von 2 cm² Querschnitt bleibt unverändert) wird ein Viskositätsbereich von 0,5 ... 4000000 cP bei Meßzeiten von 6 ... 200 Sekunden überdeckt.

Der Auftrieb, den die Kugel im Versuchsstoff erfährt, wird durch Verstellen des Laufgewichtes (8) auf einer Dichteskala kompensiert. Die Rückbewegung der Kugel in die Anfangsstellung bewirkt ein Exzenter (9) und gestattet eine beliebige Wiederholung der Messung.

Die Meßstellung des Instrumentes wird durch Einspielen der Dosenlibelle (10) mittels der Justierschrauben (11) gesichert.

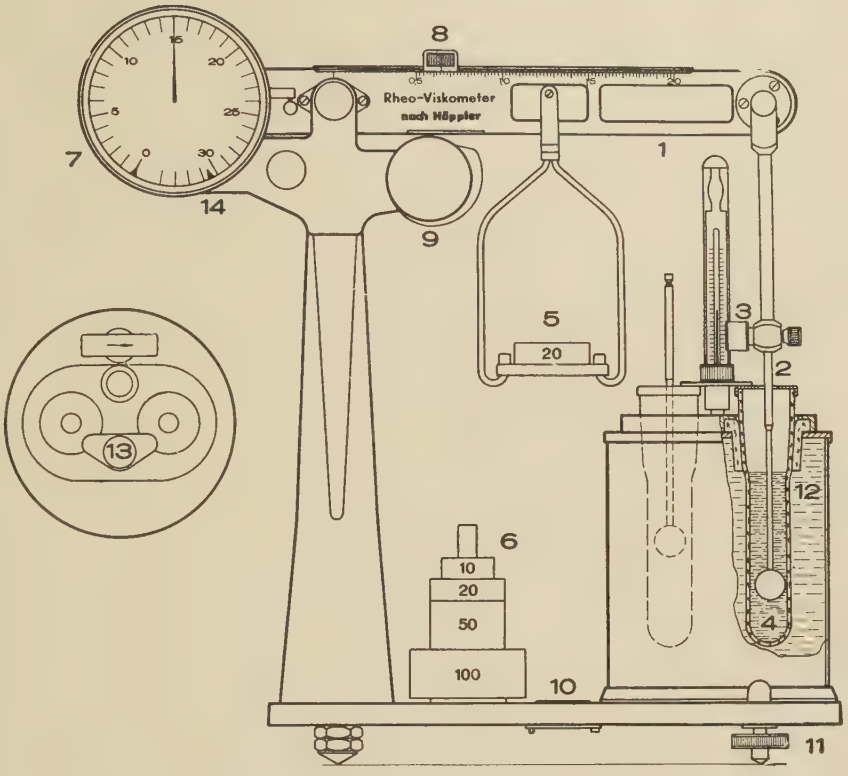


Abb. 4 Prinzip der Meßanordnung (Rheoviskosimeter)

Die Meßbehälter sind mit Normalschliff ausgestattet und werden einfach in die Hülsen des Temperierbades (12) eingesetzt. Eine Haltevorrichtung (13) sorgt für feste Lage.

Die Temperierung des Instrumentes erfolgt durch Anschluß mittels der neuen Schlauchkupplungs-Zange [6]) an einen Umlauf-Thermostaten [7]).

Für Viskositätsmessungen an reinviskosen Flüssigkeiten wird stets die ganze Meßstrecke benutzt. Jedem der fünf Meßbehälter ist eine Zahl zugeordnet, die zwischen 28,5 und 31,5 liegt und die mittels einer Wandermarke (14) an der Skala (7) vor der Messung eingestellt wird. Es ist dann nur erforderlich, die von der Stoppuhr angezeigten Sekunden mit den auf dem Meßbehälter aufgravierten Dezimalfaktoren 0,01 — 0,1 — 1 — 10 — 100, ferner mit 10 oder 100 zu multiplizieren, um bei Verwendung des 10- oder 100-g/cm²-Gewichtes die Viskosität des Versuchsstoffes direkt in Centipoisen, ohne jede Rechnung, zu erhalten.

Die Aufnahme von Fließkurven strukturviskoser Stoffe erfolgt in der Weise, daß Teilstrecken der ganzen Meßstrecke (0 ... 5, 6 .. 11, 12 ... 17, 18 ... 23 und 25 ... 30 mm) bei unterschiedlichen Belastungen (10, 20, 40, 80, 160 g/cm²) ausgemessen werden. Hierbei wird der zu messende Stoff nur einmal und mechanisch unbehandelt zum Fließen gebracht, sowie während eines möglichst kurzen Fließens gemessen.

Der Beobachter ist bezüglich der Vorbereitungen zur Messung nicht an das Instrument gebunden, da die Meßbehälter Normalschliff haben und lediglich zur Messung in das Instrument eingesetzt werden. Demgemäß können in den Meßbehältern die Untersuchungsstoffe außerhalb des Instrumentes beliebig mechanisch, thermisch, optisch, ultrakustisch, elektrisch usw. behandelt oder auch gealtert werden, um nach solchen Einwirkungen erneut auf ihr rheologisches Verhalten geprüft zu werden.

Die im Rheo-Viskosimeter aufgenommenen Fließkurven beider Bentonit-Suspensionen (Bentonit-Sole) zeigen in Konzentrationen bis zu 3 % keinerlei merkliche Unterschiede und fließen reinviskos. Erst bei 5 % tritt die höhere Quellfähigkeit des Naturbentonits deutlich in Erscheinung, beide ließen im Scherspannungsgebiet bis etwa 40 g/cm² strukturviskoses Fließen erkennen, was mit einer hier vorhandenen „Schwarmbildung“ erklärt werden könnte. Beim Fließvorgang werden die Bentonitlamellen naturgemäß mit ihren Ebenen parallel zur Strömungsrichtung ausgerichtet, wofür Kraft benötigt wird, die der aufgewendeten Schubspannung verloren geht. Diese niedrigkonzentrierten Bentonitsole sind praktisch ohne wesentliches Interesse, weshalb auf eine Wiedergabe der Versuchsergebnisse zugunsten der folgenden Unter-

[6]) nach Höppler (DDR.-Patent Nr. 202).

[7]) z. B. Ultra-Thermostat nach Höppler, Quanten-Thermostat nach Höppler usw.

suchung der Bentonit-Gele verzichtet werden soll.

Die 10%igen Aufquellungen beider Bentonite sind typische Gele, die sich rheometrisch stark hinsichtlich Lage und Form der Fließkurven in einem τ/v bzw. P/v-Diagramm unterscheiden (Abb. 5). Während der Naturbentonit einen sehr charakteristischen, bei 65 g/cm² liegenden Fließpunkt hat und von da ab reinplastisch fließt, besitzt der Kunstbentonit einen wesentlich niedrigeren, bei etwa 33 g/cm² liegenden Fließpunkt, fließt von da ab quasiplastisch und erst ab etwa 50 g/cm² reinplastisch[8]). Die 10%igen Gele wurden in sechs lumengleiche Meßbehälter eingefüllt, vier Tage gealtert und dann nur einmal in jedem Meßbehälter abschnittsweise bei unterschiedlichem P die Gel-Viskosität bestimmt. Die unterschiedlichen Kurvenformen dürften sich so erklären lassen, daß der Kunstbentonit immerhin noch ein Gemisch von Kaolinit, teilweise und vollaktiviertem Bentonit darstellt, während der Naturbentonit fast reiner Montmorillonit ist.

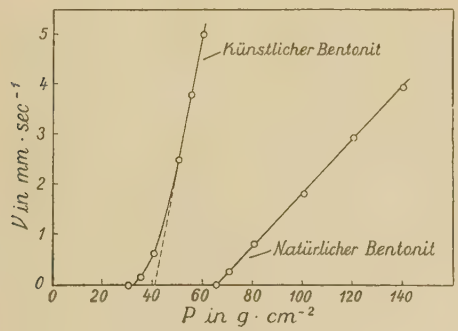


Abb. 5 Fließdiagramme

Eine weitere, technisch interessante Eigenschaft der Bentonite ist die Thixotropie und Rheopexie ihrer Gele (Gesteinsbohrungen, Flotation, Materialtrennung usw.). Freundlich, Schmidt und Lindau[9]) führten eingehende Untersuchungen der Thixotropie an Bentonitton durch, während Hauser und Reed[10]) erstmals auch Rheopexieerscheinungen an Bentonitsuspensionen feststellten. Die erstgenannten Autoren bestimmten die „Erstarrungszeiten" einfach in der Weise, daß die Zeit gemessen wurde, die eine gut durchmischte Bentonitsuspension benötigt, um so fest zu werden, daß sie beim Umkehren des Rührgefäßes nicht mehr ausfloß.

Mit dem hier beschriebenen Rheo-Viskosimeter lassen sich nun auch neu entwickelte thixotrope Erscheinungen bequem in quantitativer Weise verfolgen, sofern zwischen zwei Messungen eine Einstellzeit von > 10 sec zur Verfügung steht.

Die Messung erfolgt in der Weise, daß das ausreichend gealterte Bentonitgel einmal bei bestimmter Scherspannung gemessen wird, bzw. in eine Anzahl gleicher Meßbehälter eingefüllt, bei unterschiedlichen Scherspannungen. Die erhaltenen Werte von η_Q stellen die „Gel-Viskosität" dar. Hierauf wird das Gel durch wiederholtes Auf- und Abbewegen des Kugelstabes mechanisch beansprucht, bis die Meßzeiten konstant werden. Die so ermittelten Werte werden als „Sol-Viskosität" bezeichnet. Es folgt nun die Messung des langsam wieder vom Sol- in den Gelzustand übergehenden Systems in gewissen Zeitabständen, wobei der Fortschritt der „thixotropen Regeneration" beobachtet und als Kurve aufgezeichnet werden kann.

Bei dem 10%igen Kunstbentonit-Gel war eine derartige Messung von den ersten Minuten ab einwandfrei möglich (Abb. 6). Die thixotrope Regeneration war hier selbst nach etwa 3 Stunden noch nicht beendet, eine Zeit, die praktisch außerhalb jeden Verwendungszweckes liegt. Beim Naturbentonit hingegen waren derartige Messungen innerhalb der ersten Minuten, nach Zerstörung des Gels, nicht möglich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die durch die mechanische Beanspruchung des Gels aus ihrer Ordnung (Kartenhausstruktur) herausgebrachten Strukturaggregate beim Aufhören der mechanischen Beanspruchung so schnell in ihre ursprüngliche Ordnung zurückkehren, daß die einzelnen Zwischenzustände durch diese Untersuchungsmethodik noch nicht erfaßbar werden.

Es wurde deshalb eine Versuchsreihe durchgeführt, die im wesentlichen darin bestand, daß 10%ige Gele von Mischungen Montmorillonit-Fullererde untersucht wurden. Es ergab sich, daß die Regenerationsgeschwindigkeit vom jeweiligen Gehalt an reinem Montmorillonit abhängig war, und zwar als fast lineare Funktion des Anteils am Montmorillonit.

Während also der Kunstbentonit selbst nach 3 Stunden noch nicht in die ursprüngliche Ordnung zurückgekehrt ist (Abb. 6), erfolgt die thixotrope Regeneration des Na-

[8]) Hofmann, U., Kolloid-Z. **69**, 531 (1934).
Das Wasserbindungsvermögen und die Basenaustauschfähigkeit der Bentonite (Montmorillonittone), die sich in verschiedenem Reinheitsgrad im Ackerboden finden, ist für den Wasser- und Basenhaushalt der Böden von allergrößter Bedeutung.

[9]) Freundlich, Schmidt und Lindau, Kolloidchem. Beih. **36**, 43 (1932).

[10]) Hauser und Reed, J. phys. Chem. **41**, 911 (1937).

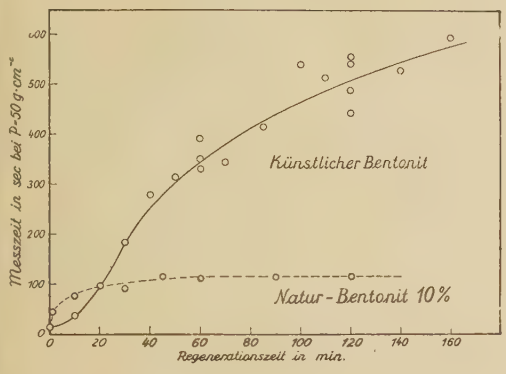


Abb. 6 Thixotrope Erstarrung

turbentonits bereits nach 50 min (Abb. 6a). Das Problem der kurzzeitigen Regeneration hochprozentiger Montmorillonite (Naturbentonit) wäre vielleicht in der Weise zu lösen, daß man einmal die Messung des Bentonitgels in üblicher (gealterter) Weise vornimmt und darauf unter Ultrabeschallung die Solviskosität mißt, was höchster mechanischer Beanspruchung gleichkommen dürfte.

Bei der technischen Verwendung der Bentonitgele sucht man „Viskosität" und „Wiedererstarrungszeit" durch Zugabe von kleinen Alkalimengen zu regeln, z. B. bei Tiefbohrungen, Herstellung des „Gießschlickers" in der keramischen Industrie usw.

Einige Meßergebnisse sollen zeigen, daß auch diese Zustände durchaus meß- und reproduzierbar sind.

Das 10%ige Naturbentonit-Gel hatte ein p_H von 5,8, das Kunstbentonit-Gel ein p_H von 11,5. Unter steigenden Zusätzen von Na_2CO_3 (sicc.) 0,5 ... 8%, bezogen auf lufttrockenen Bentonit, wurden die Gele nach dreitägiger Alterung ausgemessen und die Meßergebnisse als Quasi-Viskosität unter Zugrundelegung einer konstanten Scherspannung von 80 g/cm² aufgetragen (vergl. Abb. 7). Die Quasi-Viskosität des Naturbentonits stieg hierbei erheblich an, erreichte bei 2% Sodazusatz ein Maximum, um bei weiterer Alkalisierung wieder erheblich abzufallen.

Der an sich schon alkalische Kunstbentonit verlor dagegen bei weiteren Alkalizusätzen stark an Viskosität (Abb. 7).

Ferner wurde der Einfluß von Alkali-Ionen auf die thixotrope Regeneration der Bentonitgele untersucht. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die ersten Minuten der Regeneration bei dem Natur-

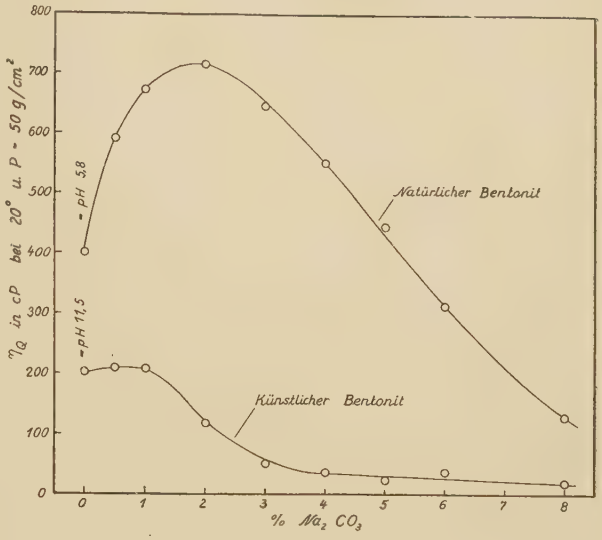


Abb. 7 Änderung der „Quasiviskosität" mit Zusatz von Na_2CO_3

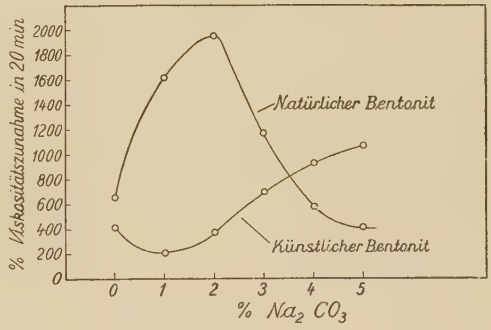


Abb. 8 Änderung der thixotropen Erstarrung mit Zusatz von Na_2CO_3

bentonit nicht rheometrisch faßbar sind, wurde das Verhältnis der Viskositätszunahme nach 20 min zu der Viskosität nach 1 min in Beziehung zu dem Na_2CO_3-Zusatz gesetzt. Wie vorauszusehen, erreichte auch hier bei einem etwa 2%igen Alkalizusatz das Naturbentonit-Gel ein stark ausgeprägtes Maximum (Abb. 8).

Das an sich ziemlich stark alkalische (p_H = 11,5) Kunstbentonit-Gel zeigte hierbei zwar eine gut reproduzierbare Viskositätszunahme, jedoch kein Viskositätsmaximum.

Zusammenfassung

Hydrogele von Naturbentonit (Montmorillonit) und Kunstbentonit wurden bei unterschiedlichen Scherspannungen im vom Verfasser konstruierten, neuen

Rheo-Viskosimeter ausgemessen. Beide Bentonite erreichten einen stabilen Quellungszustand erst nach etwa 4 Tagen, wobei der Naturbentonit ein festeres Gel lieferte als der Kunstbentonit. Beide Bentonitgele unterschieden sich rheometrisch stark hinsichtlich Lage und Form der Fließkurven; Naturbentonitgel hat einen höheren Fließpunkt und fließt reinplastisch, Kunstbentonit quasiplastisch.

Thixotropieerscheinungen sind beim Naturbentonitgel stärker ausgeprägt und die Regenerationszeiten bedeutend kürzer als beim Kunstbentonitgel. Auch ändert sich bei alkalischen Zusätzen das thixotrope und Fließverhalten beider Bentonite in verschiedener Weise.

Die Meßtechnik wird eingehend erläutert und die verwendete Meßapparatur beschrieben.

Untersuchungen an Liesegangschen Ringen

Von Werner Schaaffs)*

Mit 12 Abbildungen

(Eingangen am 27. Mai 1952)

Inhaltsübersicht

1. Das Phänomen der Liesegangschen Ringe
2. Liesegangsche Ringe und Wirkungsquantum
3. Das System $AgNO_3$-$K_2Cr_2O_7$ in Gelatine
4. Das Umkehrsystem $K_2Cr_2O_7$-$AgNO_3$ in Gelatine
5. Das System $Pb(NO_3)_2$-KJ in Agar
6. Das Umkehrsystem KJ-$Pb(NO_3)_2$ in Agar
7. Das System $AgNO_3$-K_2CrO_4 in Gelatine
8. Bemerkungen zur Beobachtungstechnik
Zusammenfassung

1. *Das Phänomen der Liesegangschen Ringe*

1896 hat R. E. Liesegang zum erstenmal das später nach ihm benannte Phänomen beschrieben (1—9): Wenn man gemäß Abb. 1a auf eine Glasplatte Pl eine gleichmäßig dünne Schicht S wäßriger Gelatinelösung, der einige Tropfen Kaliumbichromat zugesetzt sind, aufbringt und nach dem Erstarren einen Tropfen Tr wäßriger Silbernitratlösung aufsetzt, so verflacht sich der Tropfen, und das Silbernitrat diffundiert in die Gelatine hinein. Zwischen dem Silbernitrat und dem Kaliumbichromat der Gelatine tritt eine chemische Reaktion auf nach der Formel

$$2\ (AgNO_3) + K_2Cr_2O_7 = Ag_2Cr_2O_7 + 2\ (KNO_3).$$

Während der Verflachung des Tropfens gewinnt die Diffusionszone gemäß Abb. 1b an Ausdehnung. Ihr äußerer Saum, den wir Diffusionsquellgrenze nennen wollen (Abb. 1c), sieht bei Betrachtung in schräg auffallendem Licht grauweißlich aus. In einiger Entfernung dahinter beginnt ein allmählicher Übergang in eine gelblich gefärbte Reaktionszone, die in den blutroten bis rostbraunen Bereich stärkster Silberpyrochromatbildung übergeht. Man beobachtet nun am besten mit einem Mikroskop schwacher Vergrößerung mit Meßokular das Fortschreiten des äußeren Bereiches der Diffusionsreaktionszone. Plötzlich entsteht in ihr ein scharfer dunkler Ring.

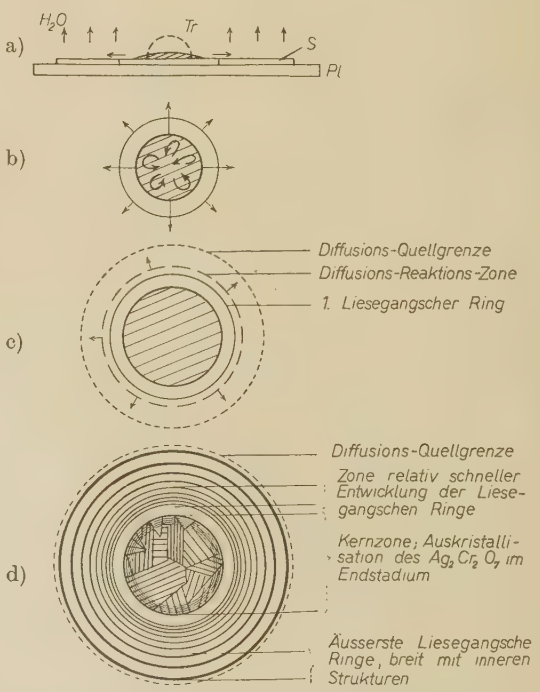


Abb. 1 Schema der zeitlichen Entwicklung der Liesegang'schen Ringe des Systems $AgNO_3$ — $K_2Cr_2O_7$ in Gel.

Während Diffusionsquellgrenze und Diffusionsreaktionszone weiter vorrücken, entsteht innerhalb der letzteren ein neuer Ring. So kann es geschehen, daß innerhalb von 20 Minuten 50 Ringe schnell aufeinander folgen. Mit zunehmender Entfernung vom

*) Berlin-Siemensstadt, Rieppelstr. 20.

Zentrum nimmt der Abstand der Ringe voneinander zu und die zugehörige Zeitspanne ebenfalls (Abb. 1d). Aber auch die Breite der Ringe vergrößert sich. Wenn diese Verbreiterung sehr merklich wird — man kann bisweilen die Ringnummer genau angeben —, beginnen innerhalb der Ringe Strukturen aufzutreten. Wenn die Diffusionsquellgrenze nicht mehr weiter vorrückt, findet die Entwicklung der Ringe ihren Abschluß. Dieser Abschluß wird unter anderem durch den Umstand zwangsläufig herbeigeführt, daß das in dem ganzen System enthaltene Wasser allmählich abdampft, wie es in Abb. 1a angedeutet ist. Dadurch steht die Entwicklung der äußeren breiten Ringe am stärksten unter einem störenden, nur schwierig in Rechnung zu setzenden Einfluß. Während sich in der Diffusionsreaktionszone die Ringe bilden, entstehen auch innerhalb der Kernzone des ursprünglichen Tropfens Ringe, die sich nach innen zu vermehren scheinen, aber durch Strömungen stark verformt und später durch die Auskristallisation des Silberpyrochromats überdeckt werden. Die Ringe dieser Kernzone und die breiten Ringe der äußeren Zone langsamster Diffusion schalten wir aus unseren Untersuchungen aus den angegebenen Gründen aus.

Die dynamische Entwicklung der mittleren Ringgruppe soll im weiteren analysiert werden. Im Gegensatz zu fast allen Darstellungen anderer Autoren betrachten wir die Statik des Endsystems der Liesegangschen Ringe demgemäß hier nicht, d. h. wir legen keinen Wert auf die Erzielung von sogenannten „Kabinettstücken". Die Konzentrationsverhältnisse müssen vielmehr aus Gründen schneller und sicherer Auswertbarkeit so gewählt sein, daß keine tagelange Entstehungszeit für die Figuren erforderlich ist, sondern nach der Entstehung der ersten ortsfesten und deutlich voneinander trennbaren Ringe für die nach Abb. 1d entstehende Zone relativ schneller Entwicklung der Liesegangschen Ringe etwa 30 Minuten zur Verfügung stehen. Diese Ringe werden im allgemeinen nach einiger Zeit durch die aus dem Tropfen Tr nachdrängende Flüssigkeitsmenge überdeckt und später unsichtbar werden.

2. *Liesegangsche Ringe und Wirkungsquantum*

Es gibt verschiedene Theorien (5, 8, 9, 10) über die Entstehung der Liesegangschen Ringe, z. B. von Wilhelm Ostwald, Lord Rayleigh, Freundlich und Bradford. Unter ihnen ist die Ostwaldsche (2), welche von den Eigenschaften übersättigter Lösungen ausgeht und diese in metastabile und labile Arten einteilt, die bekannteste. Es lassen sich aber gewichtige und experimentell begründete Einwendungen gegen sie erheben. Allen Theorien ist gemeinsam, daß sie die Ringbildung auf spezifische Eigenschaften der jeweils beteiligten Stoffe und Reaktionen, also z. B. auf Übersättigung und Ausfällung, Koagulation, Adsorption, Keimbildung usw. zurückführen. Die Frage scheint nicht gestellt worden zu sein, ob hier nicht ein übergeordnetes Prinzip vorliegen könnte, für welches die Übersättigung, Koagulation, Adsorption usw. nur als Indikator, nicht aber als eigentliche Ursache, dient.

Betrachten wir gemäß Abb. 1d bzw. Abb. 2 unter dem Mikroskop ein in Entwicklung befindliches Ringsystem, so sind offenbar drei Größen zur Beschreibung wesentlich, und zwar einmal der in überschüssiger Menge als Tropfen aufgesetzte und diffundierende Stoff, etwa charakterisiert durch seine Molekülmasse m, sodann der jeweilige Abstand a der Ringe voneinander, schließlich die Bildungsgeschwindigkeit $a/\Delta t$ der Ringe, wenn Δt die zwischen der Entstehung zweier Ringe verflossene Zeitspanne darstellt.

Wellenmechanische Betrachtungen auf Grund der de Broglieschen Materiewellengleichung*) haben den Verfasser dazu geführt, dem mit dem Faktor 8 multiplizierten Produkt dieser drei Größen nähere Aufmerksamkeit zu schenken. Dieses Produkt hat die Dimension erg · sec, also die Dimension einer Wirkung. Es entsteht die Frage, ob in dem Phänomen der Liesegangschen Ringe vielleicht der seltene Fall eintritt, daß das Wirkungsquantum h „makroskopisch sichtbar" wird. Unsere Hypothese würde also lauten

$$8 \cdot a \cdot m \cdot \frac{a}{\Delta t} = 8\, m\, \frac{a^2}{\Delta t} = h, \qquad [1]$$

oder bei Einführung des Molekulargewichts M und der Loschmidtschen Zahl N_L

$$8\, M\, \frac{a^2}{\Delta t} = h \cdot N_L = 4 \cdot 10^{-3}\, erg \cdot sec. \qquad [2]$$

Die Größe $a^2/\Delta t$ hat die Dimension der Diffusionskonstanten und steht hier mit ihr in einer nicht näher bekannten Bezie-

*) s. a. Nachtrag am Ende der Arbeit.

hung. Die experimentelle Überprüfung der Gleichung [2] auf Grund der dynamischen Entwicklung der Liesegangschen Ringe in der Zone relativ schneller Bildung ist der Gegenstand dieser Abhandlung.

3. *Das System $AgNO_3$-$K_2Cr_2O_7$ in Gelatine*

Weil in der dem Verfasser zur Verfügung stehenden Literatur entweder keine quantitativen Angaben über das Wachstum der Liesegangschen Ringe zu finden oder die Beobachtungen unter Umständen angestellt waren, die nach den Erläuterungen des Abschnitts 1 zu größeren Fehlern Anlaß gaben, wurden Experimente ausgeführt.

Um die zur Prüfung der Formel [2] notwendigen Lösungen herzustellen, wurde wie folgt verfahren*). Von grobkörniger Gelatine wurden 200 ccm einer 5prozentigen wäßrigen Lösung hergestellt und einige Tropfen einer 5%igen wäßrigen Zitronensäurelösung zugesetzt. Danach wurden etwa 50 Tropfen einer 10%igen wäßrigen Kaliumbichromatlösung hinzugefügt. Läßt man diese Lösung eine Weile stehen, so wird sie zu einer steifen Gallerte. Für den Versuch wurde diese Gallerte angewärmt, bis sie leichtflüssig war. Dann wurde 1 ccm auf eine starke, gut horizontal einjustierte Glasplatte ausgegossen und zu einer dünnen Kreisfläche von 8 cm Durchmesser ausgebreitet. Es wurde nun nicht bis zur völligen Erstarrung oder gar Austrocknung des Gelatinefilms gewartet, sondern nur so lange, bis man bei kurzer Senkrechtstellung der Glasplatte gerade kein Kriechen des Filmes mehr erkennen konnte. Das war nach etwa 10 Minuten der Fall.

Danach wurde aus einer 25%igen Silbernitratlösung ein runder Tropfen von etwa $^1/_5$ ccm auf die Kaliumbichromat-haltige Gelatine aufgesetzt. Dieser Tropfen hatte einen Durchmesser von etwa 1 cm und ergab später für den äußersten Liesegangschen Ring einen Durchmesser von etwa 4 cm. Da auf Grund der Formel [2] die Konzentration für die Bestimmung von $8\,M\,a^2/\Delta t$ nur eine untergeordnete Rolle spielt, wurde auf ihre Innehaltung nicht genau geachtet, so daß in den Präparaten Nr. 2 und Nr. 3 der Tab. 1 die Konzentrationen des Kaliumbichromats um schätzungsweise 10% und 20% geringer sind als in Nr. 1.

Das der Beobachtung dienende Mikroskop ist mit Meßokular versehen. Jedesmal, wenn ein Liesegangscher Ring erscheint, wird seine Stellung notiert und gleichzeitig der Taster eines die Zeitspanne registrierenden Tintenschreibers gedrückt.

Um der Wichtigkeit des Problems willen teilen wir in der Tab. 1 das Ergebnis von vier Versuchsreihen mit, von denen die beiden ersten am gleichen Präparat, aber in verschiedenen Abschnitten desselben gemacht wurden. Verzeichnet sind die Abstände a je zweier in der Entwicklung aufeinander folgender Ringe und die zugehörigen Zeitabschnitte Δt. Das Molekulargewicht des diffundierenden $AgNO_3$ betrug $M = 169{,}9 \approx 170$. Alle Versuche dieser Abhandlung sind bei Zimmertemperatur von 20° C ausgeführt worden. Abb. 9 gibt eine graphische Darstellung des Inhalts der Tab. 1. Innerhalb der Tabelle sind die Ergebnisse der vier Meßreihen mit ihren mittleren Fehlern zusammengestellt worden; aus ihnen ist unter Berücksichtigung des verschiedenen Gewichts der Meßreihen das Gesamtergebnis gewonnen worden. Wir erhalten als Mittelwert für das System $AgNO_3 - K_2Cr_2O_7$ den Wert

$$3{,}96 \cdot 10^{-3}\,\text{erg} \cdot \text{sec} \approx 4 \cdot 10^{-3}\,\text{erg} \cdot \text{sec} \pm 9\,\%.$$

Die Abb. 2 und 3 zeigen verschiedene Phasen der Ringe dieses Systems. In Abb. 2 entsteht gerade ein neuer Ring. Abb. 3 zeigt ein späteres Stadium des gleichen Präparats; zu dieser Zeit sind die früheren Ringe der Abb. 2 schon längst in der nachströmenden Menge des zentralen Tropfens verschwunden. Im Stadium der Abb. 3 haben die Ringe schon Strukturen erhalten und Messungen dürfen nicht mehr vorgenommen werden. Während Abb. 1d ein schematisches Übersichtsbild gibt, stellen die Abbildungen 2–8 nur mikroskopische Ausschnitte der Erscheinungen dar.**)

4. *Das Umkehrsystem $K_2Cr_2O_7$-$AgNO_3$ in Gelatine*

Setzen wir das Silbernitrat der Gelatine zu und das Kaliumbichromat im Tropfen auf, so scheinen die Bedingungen für die Entstehung der Ringe ganz erheblich erschwert zu sein. Meistens gelang es nicht, sie in der für die Auswertung einer Formel notwendigen Schärfe und Untergrundfreiheit zu erhalten. Sofern bei der Variation der Konzentrationen überhaupt Ringe entstanden, waren es nur zwei; nur einmal folgten sieben Ringe aufeinander, während die Glasplatte eine ursprünglich nicht beabsichtigte sehr geringe Neigung gegen die Horizontale hatte. In diesen beiden Fällen waren einer Menge von 100 ccm einer 5%igen Gelatinelösung einige Tropfen Zitronensäure und 30 Tropfen einer 25%igen Silbernitratlösung zugesetzt worden, während der aufgesetzte Tropfen aus einer 10%igen Kaliumbichromatlösung bestand.

In Tab. 2 befindet sich an erster Stelle die Auswertung eines aus zwei Ringen bestehenden Systems, während an zweiter Stelle das genannte aus sieben Ringen mit sechs Strecken a bestehende System aufgeführt ist. Dadurch, daß sich die Ringe durch eine sehr geringe Neigung der Glasplatte, die sich in längeren Zeiten deutlich auswirkte, in der Beobachtungsrichtung einseitig verschoben, wurden die beiden letzten senkrecht zur Bewegungsrichtung liegenden Ringabstände $a \perp$ zur Korrektur der gemessenen Werte a_{gem} mit heran-

*) Für alle folgenden Angaben gilt die Bemerkung Liesegangs, daß eine unbedingt zuverlässige Vorschrift nicht gegeben werden kann, weil die günstige Ausbildung der Präparate von manchen Kleinigkeiten, wie z. B. dem Gehalt einer Gelatine an Gelatose, abhängt.

**) Vergrößerung bei Abb. 2–7 etwa 15-fach, bei Abb. 8 etwa 30-fach.

Tabelle 1

Die Auswertung des Systems $AgNO_3$—$K_2Cr_2O_7$ in Gelatine*)

Präparat Nr. 1			Präparat Nr. 2			Präparat Nr. 3		
a	Δt	$8\,M\,a^2/\Delta t$	a	Δt	$8\,M\,a^2/\Delta t$	a	Δt	$8\,M\,a^2/\Delta t$
cm	sec	erg · sec	cm	sec	erg · sec	cm	sec	erg · sec
0,0063	14,2	$3{,}80 \cdot 10^{-3}$	0,0054	12,3	$3{,}21 \cdot 10^{-3}$	0,0054	9,0	$4{,}43 \cdot 10^{-3}$
0,0063	14,2	3,80	0,0054	10,6	3,74	0,0054	9,0	4,43
0,0072	15,8	4,48	0,0072	14,1	5,00	0,0054	10,8	3,68
0,0072	15,8	4,48	0,0072	14,1	5,00	0,0072	14,4	4,90
0,0081	19,0	4,28	0,0066	17,6	3,40	0,0054	10,8	3,68
0,0072	22,1	3,20	0,0069	19,4	3,29	0,0054	13,5	2,95
0,0081	22,1	4,04	0,0072	19,4	3,64	0,0072	13,5	5,21
0,0090	26,8	4,08	0,0081	28,2	3,17	0,0063	13,5	4,00
		4,02	0,0072	19,4	3,64	0,0063	13,5	4,00
		±0,43	0,0072	15,9	4,45	0,0063	16,2	3,33
			0,0081	22,9	3,90	0,0063	14,4	3,75
0,0162	79,9	4,32	0,0081	31,8	2,81	0,0072	14,4	4,89
0,0180	96,3	4,56	0,0081	33,2	2,69	0,0063	14,4	3,75
0,0189	107,3	4,52	0,0081	22,9	3,87	0,0063	14,4	3,75
0,0189	126,3	3,84	0,0099	34,4	3,88	0,0090	18,0	6,10
0,0216	148,4	4,24	0,0099	38,8	3,44	0,0054	18,0	2,20
0,0216	200·5	3,16	0,0108	26,5	6,00	0,0072	18,0	3,92
		4,11	0,0108	35,3	4,16	0,0072	18,0	3,92
		±0,53	0,0108	52,9	3,00	0,0081	20,8	4,29
			0,0117	42,4	4,39	0,0081	19,8	4,50
			0,0117	40,6	4,60	0,0072	20,8	3,38
			0,0126	53,0	4,10	0,0081	19,8	4,50
			0,0126	61,8	3,49	0,0081	20,8	4,29
					3,86	0,0081	27,0	3,30
					±0,71	0,0099	27,0	4,92
						0,0081	23,4	3,80
						0,0090	32,4	3,40
						0,0099	32,4	4,10
						0,0099	32,4	4,10
						0,0090	32,4	3,40
						0,0108	37,8	4,20
						0,0099	41,4	3,22
						0,0099	34,2	3,90
						0,0108	43,2	3,68
						0,0117	41,4	4,50
						0,0117	54,0	3,45
						0,0117	50,4	3,70
						0,0116	55,8	3,87
						0,0126	57,5	3,75
								3,98
								±0,68

$4{,}02 \pm 0{,}43 \cdot 10^{-3}$
$4{,}11 \pm 0{,}53 \cdot 10^{-3}$
$3{,}86 \pm 0{,}71 \cdot 10^{-3}$
$3{,}98 \pm 0{,}68 \cdot 10^{-3}$
$3{,}96 \pm 0{,}35 \cdot 10^{-3}$

$hN_L \approx 4{,}0 \pm 0{,}35 \cdot 10^{-3}\ erg \cdot sec$

*) Daß die a-Werte der Tabelle fast alle durch 9 teilbar sind, hat einen natürlichen Grund. Die Liesegangschen Ringe erschienen in einer gewissen Breite. Die Meßskala im Okular bestand aus einer bestimmten Anzahl feiner Striche. Genauer als auf $^1/_2$ Skalenteil abzulesen, hatte keinen Sinn. Da die Skala nicht in mm geeicht war, mußten die Ablesungen mit einem Umrechnungsfaktor versehen werden, um a zu erhalten. Dadurch erklärt sich die Teilbarkeit durch 9.

Tabelle 2

Die Auswertung des Umkehrsystems $K_2Cr_2O_7$—$AgNO_3$ in Gelatine

	a_{gem}	Δt	a_k, $a_\perp$	$8\,M\,\frac{a^2}{\Delta t}$
	cm	sec	cm	erg · sec
1. Präparat	0,0549	1640	—	$4{,}32 \cdot 10^{-3}$
2. Präparat	0,0216	216	0,0180 (k)	$3{,}55 \cdot 10^{-3}$
	0,0216	180	0,0186 (k)	4,52
	0,0216	146	0,0192 (k)	5,95
	0,0234	231	0,0195 (k)	3,90
	0,0306	370	0,0251 (⊥)	4,00
	0,0396	540	0,0306 (⊥)	3,78
				4,28
			±	$0{,}87 \cdot 10^{-3}$

gezogen und ergaben die Werte a_k. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die schleichende Bewegung des Gelatinefilms mit ungefähr konstanter Geschwindigkeit v_s vor sich ging. Sie ergab sich aus der Differenz von a_{gem} und $a_\perp$ des äußersten Ringpaares dividiert durch die zugehörige Zeit zu $v_s = \frac{0{,}0396 - 0{,}0306}{540} = 0{,}0000166$ cm/s. Dann erfolgte die Berechnung für die einzelnen Abschnitte a nach der Korrekturformel

$$8\,M\,\frac{a^2}{\Delta t} = 8\,M\,\frac{(a_{gem} - v_s \cdot \Delta t)^2}{\Delta t}.$$

Das Molekulargewicht des in überschüssiger Menge diffundierenden $K_2Cr_2O_7$ betrug $M = 294{,}2$.

Die Tab. 2 läßt den Umstand deutlich erkennen, daß der Mittelwert von Meßreihen mit nur wenigen

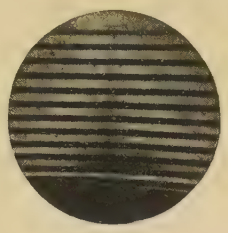


Abb. 2

Liesegangsche Ringe des Systems $AgNO_3 K_2Cr_2O_7$ in Gelatine

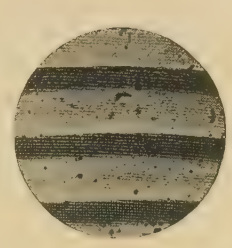


Abb. 3

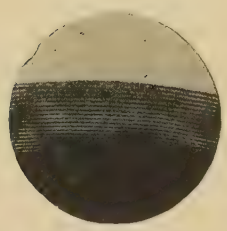


Abb. 4

Liesegangsche Ringe des Systems $KJPb(NO_3)_2$ im Agar

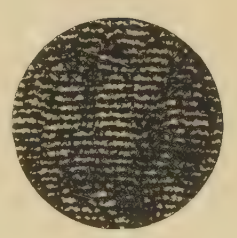


Abb. 5

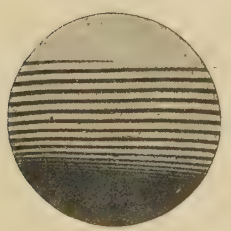


Abb. 6

Liesegangsche Ringe des Systems $AgNO_3$-K_2CrO_4 in Gelatine

Beobachtungen, oder gar nur einer, relativ stark von einzelnen noch nicht wieder durch andere ausgeglichenen Werten abhängt (bei Präparat 2 von der dritten Messung).

5. *Das System $Pb(NO_3)_2$-KJ in Agar*

Einer Menge von 100 ccm einer 1%igen Agar-Lösung wurden 4 g KJ zugesetzt, und von dieser Lösung

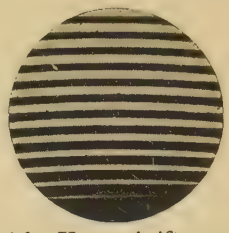


Abb. 7 siehe Unterschrift von Abb. 6

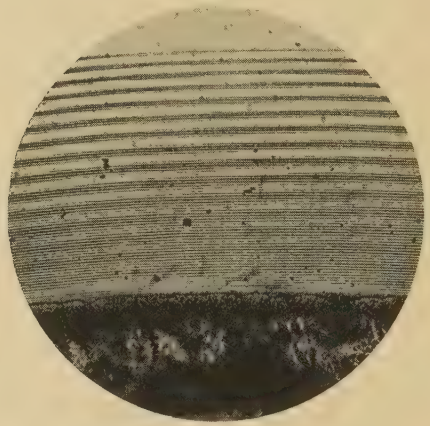


Abb. 8 siehe Unterschrift von Abb. 6

wurde in erwärmtem Zustande ein möglichst dünner Film über eine Kreisfläche von etwa 8 cm Durchmesser ausgegossen. Nach dem Steifwerden wurde ein Tropfen konz. Bleinitratlösung aufgesetzt.

Die rhythmischen Fällungen erfolgten nach der Reaktionsgleichung

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,KJ = PbJ_2 + 2\,(KNO_3).$$

Der äußere Charakter dieser Fällung war von der des Silberpyrochromats sehr verschieden. Während er beim $Ag_2Cr_2O_7$ in den inneren Ringen so erfolgte, daß diese ein geschlossenes zusammenhängendes Band darstellten, und in den äußeren Ringen sich ebenfalls ein geschlossenes Band, nur mit deutlicher Struktur senkrecht zur Bandausdehnung bildete, bestand er beim gefällten Bleijodid aus einzelnen über eine gewisse Breite und Tiefe verstreuten Körnchen. Sie wuchsen erst sehr viel später und dann auch nur teilweise zusammen. Diese aufgelöste Form der Liesegangschen Ringe erschwerte die Festlegung von a und Δt. Die inneren Liesegangschen Ringe machten zwar einen kontinuierlichen Eindruck, waren aber leicht durch radiale vom aufgesetzten Tropfen ausgehende Störungen beeinflußt.

Bei diesem System war das Schwanken der Meßwerte um einen Mittelwert herum noch viel ausgeprägter als bei dem System $AgNO_3$ — $K_2Cr_2O_7$ in Gelatine. In der Abb. 10 sind für sechs Meßreihen von vier Präparaten die Werte $8\,Ma^2/\Delta t$ als Funktion der Anzahl der Abschnitte a aufgetragen worden. Die als Tropfen aufgesetzte Menge Bleinitrat war bei der Reihe × etwa doppelt so groß als bei den Reihen • und + und in diesen wiederum doppelt so groß wie bei den Reihen ○ und △. Die Konzentration des KJ im Agar-Gel

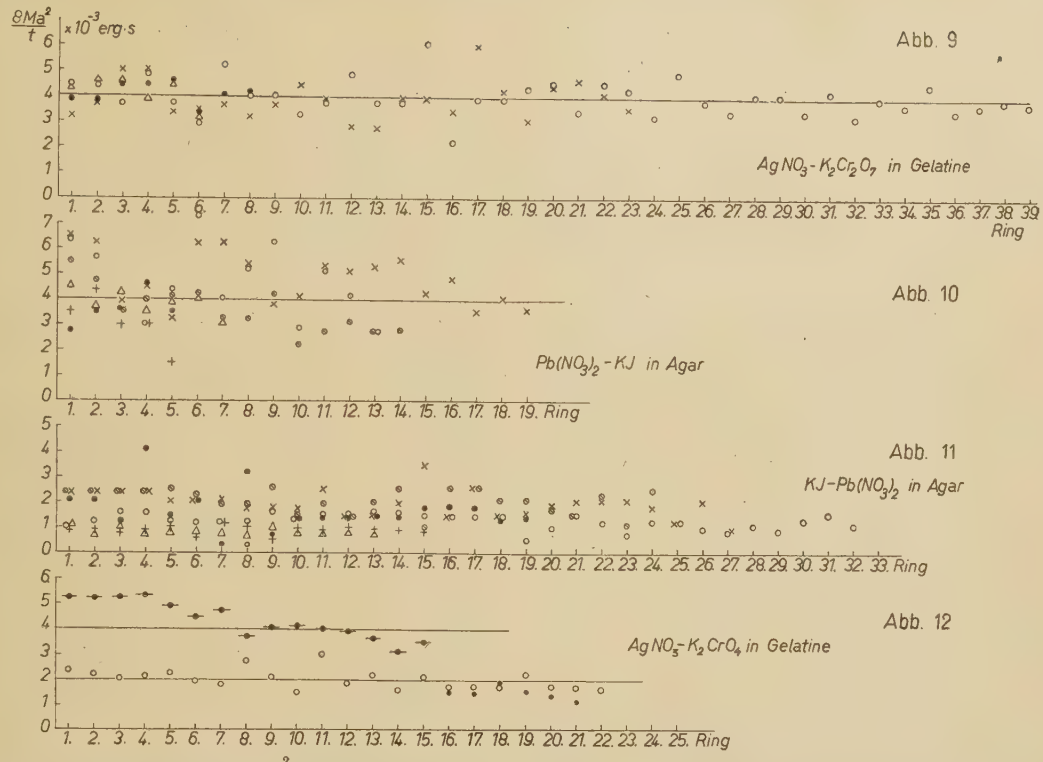


Abb. 9—12 Das Produkt $8M\,\frac{a^2}{t}$ in Abhängigkeit von der Zahl der beobachteten Ringe. In Abb. 12 bezieht sich diese Zahl bei den unteren Meßpunkten auf einzelne Ringe, bei den oberen Meßpunkten auf die im Text erwähnten Ringgruppen.

war nur bei der Reihe ⊖ kleiner als bei den übrigen. Ein systematischer Einfluß dieser Variationen war nicht erkennbar. Die Gesamtheit der Meßpunkte gruppierte sich um den Mittelwert $4{,}21 \cdot 10^{-3}$ erg · sec, so daß man sagen konnte, daß auch dieses System sich dem Befunde der beiden vorhergehenden hinreichend anpaßte.

6. *Das Umkehrsystem KJ-Pb $(NO_3)_2$ in Agar*

Die Ringbildung erfolgte in diesem System mit viel größerer Regelmäßigkeit und Ringzahl als im vorhergehenden. Die Ringabstände a waren im Durchschnitt 5- bis 10-mal kleiner als beim vorigen System, und entsprechend waren auch die Bildungszeiten Δt klein. Die Untersuchungsbedingungen waren im Sinne der Ausführungen des Abschnitts 1 idealer und die Konstanz von $a^2/\Delta t$ über die Beobachtungszeit hinreichend gewährt.

Die Abb. 11 gibt das Ergebnis der Auswertung der Messungen an sechs Präparaten wieder. Bildete man aus allen Messungen das arithmetische Mittel, so erhielt man $8\,M\,\frac{a^2}{\Delta t} = 1{,}47 \cdot 10^{-3}$. Es schien danach festzustehen, daß nicht nur die Streuungen geringer waren, sondern auch der Mittelwert erheblich unter $4 \cdot 10^{-3}$ lag. Bei den mit +, △, ○, ×, ⊖ bezeichneten Meßreihen kamen auf 100 ccm 1%iger Agarlösung 3 ccm konz. Bleinitratlösung, bei der Reihe • dagegen nur 0,75 ccm. Der aufgesetzte Tropfen enthielt bei •, +, △, ○, ×, konz. *KJ*-Lösung, bei ⊖ dagegen nur die halbe Konzentration. Bei der Reihe ○ wurde nur ein kleiner Tropfen aufgesetzt, bei der Reihe △ ein doppelt so großer und bei der Reihe + ein dreimal so großer. In der Reihe • wurde die Agar-Gallerte kalt aufgegossen und daher war ihre Schicht wesentlich dicker als bei den übrigen, die im heißen Zustand aufgegossen, und noch ausgebreitet wurden. Bei + wurde der *KJ*-Tropfen nach wenigen Minuten aufgesetzt, bei △ nach etwa 10 Minuten und bei ○, ×, ⊖ nach mindestens halbstündigem Warten. Wir teilen diese Details mit, um darzulegen, daß sich zwischen ihnen und der Streuung der Meßpunkte kein Zusammenhang erkennen ließ. Bei Agar-Lösungen mit nur geringem Gehalt an Bleinitrat (z. B. auf 100 ccm nur 0,1 ccm) bildeten sich keine Ringe aus. Bei anderen Systemen pflegten gerade dann die Ringe am besten zu sein.

Ob es berechtigt war, eine Mittelwertsbildung zu $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ *erg · sec* vorzunehmen, wurde durch folgenden Umstand in Frage gestellt. Zunächst entwickelten sich die Ringe in schneller Folge als homogene, durch feine, helle Zwischenräume deutlich getrennte graugrüne Bänder. Dann begann, etwa beim 25. Streifen, eine Eintrübung, die ein weiteres Messen verhinderte. Danach wurde das Gesichtsfeld wieder klarer, und die Fällungen erschienen jetzt nicht mehr als Bänder, sondern als zerstreute, aber doch mit einer gewissen im Mikroskop gerade noch erkennbaren Ordnung behaftete Körnchen. Manchmal gestattete ihre Ablagerung die

Bestimmung von a und Δt mit einiger Genauigkeit, manchmal auch nicht. Im letzteren Falle erfolgte aber die Ordnung erst sehr viel später, nachdem die Diffusions-Reaktionsgrenze längst weiter geschritten war. Die Ringsysteme der ersten Art, also die sich schnell abscheidenden Bänder, folgten vorzugsweise einem Ausdruck um 16 $M\, a^2/\Delta t$, die Ringsysteme der zweiten Art, bei der eine Körnchenstruktur sichtbar wurde, folgten vorzugsweise einem Ausdruck 32 $M \frac{a^2}{\Delta t}$. Die Abb. 11 läßt das erkennen.

Man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, daß hier zwei verschiedene Ringsysteme um die Oberherrschaft ringen, von denen aus schwer angebbaren Gründen mal das eine, mal das andere bevorzugt wird. Wenn ihre Auswertung zu der Größe $h N_L = 4 \cdot 10^{-3}$ erg · sec führen soll, muß der Zahlenfaktor 8 ungefähr durch das Doppelte bzw. durch das Vierfache ersetzt werden. Ob der Faktor 8 selbst überhaupt auftreten kann und wann, ließ sich aus Versuchen z. Zt. nicht beurteilen.

Die Abb. 4 und 5 zeigen 2 Aufnahmen der Liesegangschen Ringe dieses Systens $KJ - Pb(NO_3)_2$ in Agar. Abb. 4 zeigt die Front eines Ringsystems, welches vorwiegend dem Ausdruck 16 $M \frac{a^2}{\Delta t}$ folgt, während Abb. 5 ein solches zeigt, welches den Ausdruck 32 $M \frac{a^2}{\Delta t}$ bevorzugt.

7. *Das System $AgNO_3$-K_2CrO_4 in Gelatine*

An diesem System konnte man einen interessanten Effekt, der auch auf das Verhalten des vorher beschriebenen Systems Licht warf, studieren. Die Reaktionsgleichung war

$$2\ (AgNO_3) + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2\ (KNO_3).$$

Man löste zunächst in 100 cm³ einer 7%igen Gelatinelösung $^1/_4$ g Kaliummonochromat. Auf den Gelatinefilm setzte man einen Tropfen 25%iger $AgNO_3$-Lösung. Es entstanden dann Ringsysteme, die nach dem Ausdruck 8 $M \frac{a^2}{\Delta t}$ ausgewertet einen Mittelwert um $2 \cdot 10^{-3}$ erg · sec gaben. In Abb. 12 ist eine solche Meßreihe durch ○ eingezeichnet worden. Etwa vom 20. Ring ab traten in dem Raum zwischen der Diffusionsquellgrenze und diesem Ringe feine Zwischenringe in größerer Zahl auf. Ringe vom gleichen Habitus waren auch bei dem System mit Kaliumbichromat in der Gelatine gegen Schluß der Entwicklung aufgetreten und waren dem Verfasser immer ein Zeichen dafür gewesen, daß er die Meßreihen abbrechen mußte, weil der Abschluß der Entwicklung durch die Austrocknung des Gels herannahte.

Nunmehr wurde die Konzentration des Kaliumchromats K_2CrO_4 so weit herabgesetzt, daß auf 100 cm³ 3%iger Gelatine nur noch $^1/_{12}$ g kamen. Das entstehende Ringsystem war von seltener Schärfe und Schönheit. Es wies so zahlreiche Linien mit engem Abstand voneinander auf, daß mit dem Tintenschreiber die Zeitmarken nur für so viele Ringe, als einer bestimmten Strecke im Meßokular entsprachen, geschrieben werden konnten. Auf eine Diffusionsstrecke von 0,29 cm auf der Glasplatte kamen 300 Ringe! Die Bestimmung der Werte von 8 $M \frac{a^2}{\Delta t}$ geschah also so, daß für 15 Gruppen aus 14–20 Ringen jeweils die Mittelwerte errechnet und in Abb. 12 unter dem Symbol —•— eingetragen wurden. Ein deutlicher Abfall der Werte, bedingt durch die Austrocknung des ganzen Systems, war unverkennbar. Die ganze Meßreihe gruppierte sich um den Mittelwert $4{,}35 \cdot 10^{-3}$, der immerhin dem vermuteten Wert einigermaßen nahe kam. In der 15. Gruppe (von 14 Einzelringen) trat nun auf einmal ein deutlicher Umschlag ein. Die Ringe begannen zusehends zu verblassen und konnten nicht mehr gemessen werden. Innerhalb der 15. Gruppe aber verstärkte sich plötzlich die Färbung zweier Ringe und ihrer Umgebung. Es entstand in der Folge ein neues Ringsystem mit größerem Ringabstand. Seine Auswertung ergab die in der Abb. 12 mit • bezeichneten Werte. Es war unverkennbar, daß das Ringsystem mit dem Schwerpunkt in der Gegend von $4 \cdot 10^{-3}$ umgeschlagen war in das andere mit dem Schwerpunkt bei $2 \cdot 10^{-3}$. Es wies, wie es schien, doch deutlich daraufhin, daß das Ausbleiben des Faktors 8 in der Bestimmungsgleichung [2] und sein Ersatz etwa durch die Werte 16 und 32 nicht zu bedeuten brauchte, daß er nicht vorkommt, wie umgekehrt offenbar neben dem Faktor 8 noch andere vorkommen können.

Die Abb. 6, 7, 8 veranschaulichen diese Verhältnisse. Die Abb. 6 und 7 geben ein früheres und ein späteres Bild eines Ringsystems, bei dem 8 $M \frac{a^2}{\Delta t} = 2 \cdot 10^{-3}$ ist. Die Abb. 8 dagegen läßt erkennen, wie ein Ringsystem mit dem Schwerpunkt um

$4 \cdot 10^{-3}$ umschlägt in ein solches mit dem Schwerpunkt um $2 \cdot 10^{-3}$. Da diese Aufnahme nach Abschluß der ganzen Entwicklung gemacht wurde, hat die Auskristallisation des entstandenen Ag_2CrO_4 im unteren Teile des Bildes alle feinen Linien überdeckt. Im oberen Teile des Bildes rückten die starken Linien deswegen zusehends zusammen, weil durch Austrocknung der Abschluß der Entwicklung eingetreten war.

8. *Bemerkungen zur Beobachtungstechnik*

Die Ursachen für die mehr oder minder großen Schwankungen der Meßwerte waren verschiedenartiger Natur. Der zur Verfügung stehende Tintenschreiber lief zu langsam und gab eine Zeitspanne von 60 sec mit einer Strecke von 0,4 cm wieder. Die Unregelmäßigkeiten seines Ganges bedingten bei Zeitspannen über 60 sec Fehler von ± 10%. Da diese Fehler in ruckartigen Änderungen bestanden, wirkten sie sich bei kleineren Zeitspannungen stärker aus.

Eine einmal im Mikroskop festgelegte Beobachtungsrichtung wurde im Bereich schneller Ringbildung nicht geändert. Dabei konnten die Ringe gleichmäßig aus dem Untergrund auftauchen oder sie konnten sich von einer Seite oder auch von beiden Seiten her vorschieben. Diese Unregelmäßigkeiten hatten in Verunreinigungen, Fremdkörpern, Ungleichheiten der Dichte und Dicke der Gelatine und nicht zuletzt in mangelnder Kreissymmetrie des aufgesetzten Tropfens ihre Ursache. Da der Tintenschreiber erst dann betätigt wurde, wenn der entstehende Ring in der Beobachtungsrichtung wirklich erschien, waren stärkere Schwankungen die Folge. Bei einer hinreichenden Anzahl aufeinanderfolgender Ringe aber glichen sie sich fast immer aus.

Es wurde darauf geachtet, daß der zur Diffusion bestimmte Tropfen in einem einzigen Zug aus einer Pipette ausfloß, damit er eine kreisförmige Fläche einnahm. Wählte man sowohl ihn wie die Gelatineschicht zu klein, so konnte es vorkommen, daß die Ringabstände zunächst anwuchsen, dann aber abnahmen. In letzterem Falle war die Austrocknung des Systems zu weit fortgeschritten und die Gleichmäßigkeit der Beweglichkeit der Moleküle, die wenigstens einigermaßen gewährleistet sein mußte, nicht mehr vorhanden. Die Meßwerte sanken stark ab.

Zusammenfassung

Wir können das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung folgendermaßen zusammenfassen: Wenn bei dem Phänomen der Liesegangschen Ringe zwei Teilchenscharen in einer Ebene in entgegengesetzten Richtungen ineinander diffundieren, von denen die eine in stark überschüssiger Menge vorhanden ist und die Entwicklung der Erscheinung bestimmt, und die andere nur in geringer Menge im Gel vorhanden ist, so erfolgen die rhythmischen chemischen Reaktionen so, daß ein bestimmtes Vielfaches — offenbar vorzugsweise das 8fache — des Produktes aus dem Ringabstand, der Molekülmasse des in stark überschüssiger Menge diffundierenden Stoffes und der Bildungsgeschwindigkeit der Ringe den Wert des Planckschen Wirkungsquantums ergibt. Ob das Auftreten eines doppelten und vierfachen Wertes des Zahlenfaktors 8 einfach auf Komplexbildungen der diffundierenden Moleküle zurückzuführen ist oder nicht, kann nur nach Vorliegen eines sehr viel umfangreicheren Zahlenmaterials beantwortet werden.

Es liegt auf der Hand, daß durch diese Aussagen die Merkwürdigkeit des an sich schon seltenen und eigenartigen Phänomens der Liesegangschen Ringe noch mehr erhöht wird. Das Ergebnis der Untersuchung scheint zu besagen, daß die individuellen Eigenschaften der hier miteinander reagierenden Stoffe nur als zufällig geeignete Indikatoren eines hinter dem Phänomen stehenden, irgendwie durch das Plancksche Wirkungsquantum bestimmten oder gesteuerten Prinzips aufzufassen sind. Damit werden die Gesichtspunkte, unter denen bislang das Liesegangsche Phänomen beschrieben und besonders in biologischer Hinsicht ausgewertet worden ist, zwar nicht aufgehoben, aber doch in eine andere Richtung gelenkt.

Es ist nun nötig, durch Häufung von Beobachtungsmaterial diese Ergebnisse sicherzustellen und nach einer evtl. vorhandenen Temperaturabhängigkeit zu suchen, sowie der Frage der Beeinflußbarkeit durch elektrische Felder näherzutreten. Untersuchungen, das dem Phänomen der rhythmischen chemischen Reaktionen ähnliche der rhythmischen Kristallisationen unter den beschriebenen Gesichtspunkten zu bearbeiten, sind im Gange.

Nachtrag

Kurz vor Drucklegung dieser Arbeit wurde der Verfasser von Herrn Prof. F. H. Müller auf eine Arbeit von Christiansen und Wulff [Z. Phys. Chem. **26**, 187—194 (1934)] aufmerksam gemacht, die schon vor 18 Jahren das Phänomen der Liesegangschen Ringe unter dem Gesichtspunkt der Wellenmechanik betrachtet haben. Der Ausgangspunkt ihrer Überlegungen liegt in der Brogliescheu Formel und deckt sich fast vollständig mit den Überlegungen des Verfassers, besonders hinsichtlich der Ansicht, daß der Abstand der Liesegangschen Ringe voneinander eine Viertelwellenlänge repräsentiert. Die vorliegende Arbeit unterscheidet sich von der genannten nur darin, daß sie das Molekulargewicht des in überschüssiger Menge diffundierenden Stoffes als bestimmend ansieht und nicht etwa das des durch eine chemische Reaktion entstehenden Niederschlags. Der in der Arbeit von Christiansen und Wulff angekündigte Bericht über die ausgeführten Experimente ist offenbar nicht erschienen. Zu den theoretischen Einzelheiten soll erst Stellung genommen werden, wenn die oben genannten Untersuchungen an rhythmischen Kristallisationen ausgeführt worden sind.

Literatur

1) Liesegang, R. E., Naturw. Wschr. **11**, 353 (1896).

2) Ostwald, Wilh., Lehrb. d. allg. Chemie 2. Aufl., S. 778—784 (Leipzig 1899).

3) Morse, H. W. und G. W. Pierce, Z. phys. Chem. **45**, 589 -607 (1903).

4) Liesegang, R. E., Über die Schichtungen bei Diffusionen (Leipzig 1907).

5) Hatschek, E., Kolloid-Z. **14**, 115—122 (1914).

6) Holmes, H. N., Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1187—1195 (1918).

7) Liesegang, R. E., Spezielle Methoden der Diffusion in Gallerten, Abschn. IX S. 98—130 (aus Abderhalden, Handb. der biolog. Arbeitsmethoden Abt. III, T. II, 1919; daselbst alle Literaturangaben bis 1919).

8) Liesegang, R. E., Rhythmische Fällungen in Gallerten, Abschn. XXII in Liesegangs Kolloidchemie (Dresden 1921), 79—83.

9) Dhar, N. R. und A. C. Chatterji, Kolloid-Z. **2**, 89 (1925).

10) Küster, E., Über Zonenbildung in kolloiden Medien, 2. Aufl. (Jena 1931).

11) Liesegang, R. E., Kolloid-Lehre (Büdingen 1951).

Weitere Versuche zur Elektroosmose im Wechselfeld

Von Z. László, Budapest

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Januar 1952)

In früheren Abhandlungen, die über die Einflüsse des elektrischen Wechselfeldes auf die osmotischen Erscheinungen berichten, wurde eine Apparatur beschrieben, mit welcher die erwähnten Erscheinungen nur qualitativ verfolgt werden können (1, 2). Um die Versuche auch quantitativ auswerten zu können, mußte die Versuchsanordnung umgestaltet werden.

Die zu den Versuchen verwendeten U-Röhren mit Diaphragma oder durchbohrter Glasplatte wurden deshalb so ausgebildet, daß man auf einer Seite einen komprimierten Druck ausüben konnte (Abb. 1). Im Gefäß 1

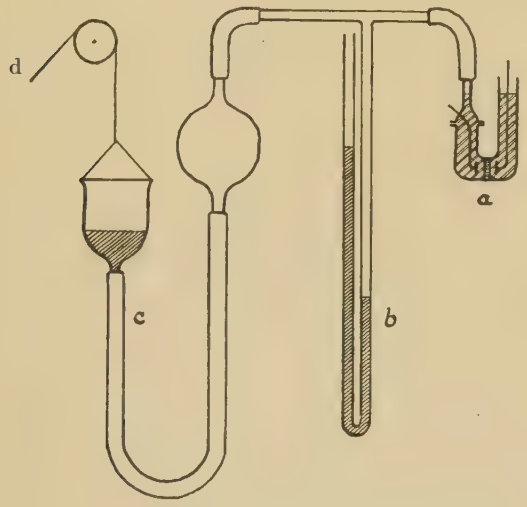


Abb. 1 Versuchseinrichtung für die Messung des elektroosmotischen Druckes bei der Wechselstromelektroosmose
a) Versuchsgefäß
b) Manometer
c) Niveaugefäß mit Wasser
d) Schneckenaufzug

war das Sinterglasdiaphragma eingeschmolzen. Man konnte das Gefäß auseinander nehmen, dadurch die Elektrode entfernen und so die Fritte leicht auswaschen. In das andere Gefäß wurde die durchbohrte Glasplatte, die als Diaphragma diente, nicht eingeschmolzen, weil man dadurch die Veränderung des Lochdurchmessers beim Einschmelzen vermeiden konnte. Die Gefäße wurden mit Korkringen gedichtet, und die Glasschliffe mit Klemmen aneinander gepreßt Während des Füllens des Gefäßes 2 war die Öffnung zugedeckt und wurde erst beim Einschalten der Spannung freigemacht. Thermische Wirkungen wurden durch Wasserkühlung verhindert.

Die Gesamtansicht der Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 wiedergegeben. In die linke Hälfte des U-Rohres wurde immer diejenige Flüssigkeit gebracht, die sich durch Wirkung des elektrischen Feldes emporhob. Heben des Gefäßes *c* mit der darin befindlichen Wassermenge gestattet, einen Druck auf die im Meßgefäß befindliche Flüssigkeit derart auszuüben, daß das Auftreten von Niveaudifferenz durch das Feld kompensiert werden kann. Der „osmotische Druck", der durch das elektrische Wechselfeld zustandekommt, läßt sich so am Manometer *b* ablesen. Der Druck ist im folgenden in cm Alkoholsäule angegeben.

A. Mit Hilfe dieser Apparatur wurden zunächst die Zusammenhänge zwischen dem entstehenden Druck und elektrischer Feldstärke untersucht, und zwar am System Methylalkohol—Azeton. Im Gefäß mit Diaphragma (Gefäß 1) stieg der Methylalkohol, im Gefäß mit Lochplatte (Gefäß 2) das Azeton (2). Die Versuchsergebnisse mit dem Gefäß mit Jenaer Sinterglasfritte sind aus der Abb. 2 zu entnehmen.

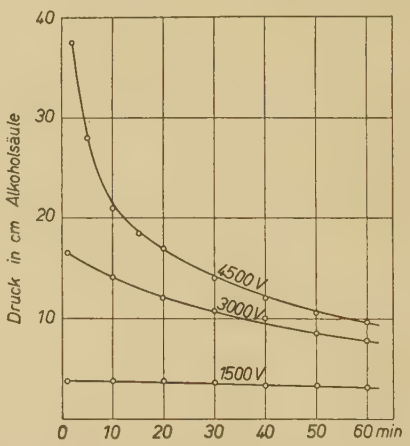


Abb. 2 Der elektroosmotische Druck als Funktion der elektrischen Feldstärke, im Gefäß mit Fritte „G 4", bei einer Wechselspannung von 1500, 3000 bzw. 4500 V, 50 Hz und mit dem Flüssigkeitspaar Methylalkohol—Azeton gemessen

Bei einer Wechselspannung von 2500 V, 50 Hz, war im Gefäß mit durchbohrter Glasplatte der Druck 1,6 cm, bei 5000 V, 50 Hz, 5,7 cm Alkoholsäule.

Die Kurven der Abb. 2 und die in dem Gefäß mit durchbohrter Platte nach Anlegen der Spannung gemessenen Druckwerte ergeben, daß der Druck in beiden Gefäßen dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Auf diesen quadratischen Zusammenhang ließ sich bereits aus den früheren Versuchen qualitativ schließen (1, 2), die quantitative Bestätigung war jedoch damals nicht möglich.

B. Ferner wurde die Abhängigkeit des entstehenden Druckes von der Frequenz der Wechselspannung quantitativ nachgeprüft.

Die Wechselspannung verschiedener Frequenz wurde wie früher mit Hilfe eines Tonfrequenzgenerators, eines Verstärkers und eines Hochspannungstransformators erzeugt. Diese Anordnung ermöglichte rasche Variation der Frequenz und leichtes Einstellen der gleichen Spannung für jede Frequenz. Durch die geeignete Wahl der Gefäßdimensionen des Gefäßes (Fritte) konnten störende Konzentrationsveränderungen während der Messungen in den beiden Schenkeln verhindert werden. Bei der Messung in Gefäß 2 (Lochplatte) wurden für jede Frequenz frische Flüssigkeiten eingefüllt, weil die Vermischung der Flüssigkeiten, d. h. starke Konzentrationsänderung, durch die Diaphragmaöffnung bereits nach einer Messung stattfand.

Es wurden die Systeme Methylalkohol—Azeton, Propylalkohol—Azeton, Kaliumjodid enthaltendes Azeton—Azeton, Isobutylalkohol—Kaliumjodid enthaltender Isobutylalkohol und Methylalkohol—Nitrobenzol untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Mit der

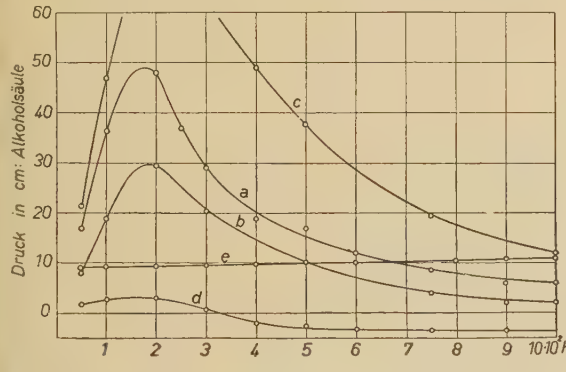


Abb. 3 Der elektroosmotische Druck als Funktion der Wecheslstromfrequenz, im Gefäß mit Fritte „G 4", bei einer Wechselspannung von 3000 V und für
a) Methylalkohol—Azeton,
b) Propylalkohol—Azeton,
c) Methylalkohol—Nitrobenzol,
weiterhin im Gefäß mit Fritte „G 3", bei einer Wechselspannung von 4000 V für
d) Methylalkohol—Nitrobenzol,
und im Gefäß mit der durchbohrten Glasplatte, bei einer Wechselspannung von 5000 V für
e) Azeton—Methylalkohol gemessen.

Fritte „G 4" und „G 3" bewirkte die Wechselspannung immer ein Steigen der zuerst genannten Flüssigkeit. Der Druck erreichte bei ungefähr 200 Hz ein Maximum. Das Flüssigkeitspaar Methylalkohol—Nitrobenzol zeigte mit der Fritte „G 3" Abweichungen; bei niedriger Frequenz stieg der Methylalkohol, bei höherer Frequenz das Nitrobenzol. Als weiteren Sonderfall kann man auch die Unabhängigkeit des Druckes von der Frequenz für Isobutylalkohol—Kaliumjodid enthaltenden Isobutylalkohol mit der Fritte „G 3" betrachten. Im Gefäß 2 (Lochplatte) war die Druckdifferenz innerhalb des verwendeten Frequenzgebietes von der Frequenz der Wechselspannung unabhängig.

C. Versuche mit dem Flüssigkeitspaar Kaliumjodid enthaltendes Azeton—Azeton im Wechselfeld zur Klärung der Zusammenhänge zwischen der Druckdifferenz und der Konzentration ergaben, daß sich bei logarithmischem Auftragen ein einfacher Zusammenhang zeigt (Konzentrationsmaß g/l). Im Gefäß 1 (Diaphragma) stieg das Kaliumjodid enthaltende Azeton, im Gefäß 2 (Lochplatte) das Azeton.

D. Auch der Zusammenhang der Druckdifferenz im elektrischen Wechselfeld mit dem Durchmesser der Diaphragmaöffnung wurde untersucht.

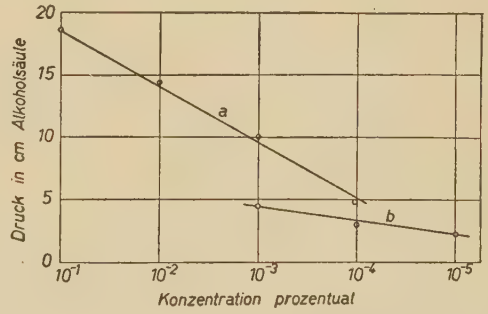


Abb. 4 Der osmotische Druck als Funktion der Konzentration, bei einer Wechselspannung von 3500 V, 50 Hz, für das Flüssigkeitspaar azetonische Kaliumjodidlösung—Azeton und mit
a) Fritte „G 4" bzw. mit
b) durchbohrter Glasplatte gemessen.

Das Verhältnis der mittleren Porenradien von Fritte „G 4" und „G 3" folgte aus Gleichstromelektroosmose unter Annahme, daß im Falle gleicher Spannung und gleicher Flüssigkeit der osmotische Druck dem Quadrat der Porenradien umgekehrt proportional ist. Nach dieser Methode ergibt sich ein Verhältnis der Radien 2,1 : 1.

Mit 3500 V, 50 Hz Wechselspannung, ergaben die Messungen mit Fritte „G 4" bzw. „G 3" für Methylalkohol-Azeton Druckwerte von 5,4 bzw. 22 cm Alkoholsäule.

Zu den Versuchen im Gefäß 2 wurden nacheinander Diaphragmaöffnungen von 0,09, 0,18 und 0,26 mm Durchmessern verwendet. Mit dem System Methylalkohol-Azeton waren die bezüglichen Druckwerte bei 5000 V, 50 Hz Wechselspannung, 14, 3,7 und 1,7 cm Alkoholsäule. Diese Resultate zeigen eindeutig, daß bei der Wechselstromelektroosmose der Druck dem Quadrat des Radius des verwendeten Diaphragmas umgekehrt proportional ist; beziehen wir uns nämlich auf den Wert 1,7 cm Alkoholsäule, dann ergibt sich daraus rechnerisch, auf Grund der gegebenen Öffnungs-

radien und des quadratischen Zusammenhanges, für die beiden anderen Werte 14,7 und 3,5 cm Alkoholsäule.

Diskussion:

Eine exakte Theorie der Erscheinung läßt sich z. Zt. wohl noch nicht ableiten. Da die Erzeugung der Druckdifferenz einer Arbeit entspricht, die dem Feld entnommen wird, ist die quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke ohne weiteres verständlich. Das unterschiedliche Verhalten für Diaphragma und Loch sowie Maxima und Konzentrationsabhängigkeiten bei Lösungen könnten Hinweise für eine theoretische Behandlung geben. Doch sind die diesbezüglichen Rechnungen noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung

Zwei U-förmige Gefäße wurden mit Fritten (Gefäß 1) bzw. mit durchbohrten Glasplatten (Gefäß 2) in zwei Hälften geteilt. In beide Hälften wurden Platinelektroden eingeführt und danach verschiedene Flüssigkeiten hineingebracht. Die elektroosmotischen Versuche zeigten, daß die im elektrischen Wechselfeld entstehende Druckdifferenz dem Quadrat der Feldstärke direkt, der Oberfläche der Diaphragmaöffnung umgekehrt proportional ist. Im Gefäß 1 erreicht der von der Frequenz des Wechselstroms abhängige Druck bei ungefähr 200 Hz ein Maximum. Im Gefäß 2 zeigte sich der Druck bis zu einer Frequenz von 1000 Hz als frequenzunabhängig. Die Druckdifferenz erwies sich dem Logarithmus der Konzentration direkt proportional, wenn Lösung—Lösungsmittel als System untersucht wurde.

Literatur

1) László, Z., Kolloid-Z. **114**, 161 (1949).
2) László, Z., Kolloid-Z. **121**, 157 (1951).

Tagungsberichte

Bericht über das 1. PLANSEE-SEMINAR „De re metallica“

Reutte/Tirol, *22.* bis *26.* Juni 1952

H. Schreiner, Graz/Österreich (Eingegangen am 15. Juli 1952)

Von dem Metallwerk Plansee, Ges. m. b. H., Reutte/Tirol, die American Electro Metal Corp., Yonkers, N. Y. und die Metro Cutanit Ltd., London, wurde in der Zeit vom 22. bis 26. Juni 1952 im Metallwerk Plansee in Reutte/Tirol das 1. Plansee-Seminar „De re metallica“ veranstaltet, an dem über 300 Fachleute der Industrie und Wissenschaft aus 17 Ländern teilnahmen. Die Tagung wurde im festlichen Rahmen durch den Präsidenten Dr. Paul Schwarzkopf und den Vorsitzenden des Arbeitsausschusses Dr. Richard Kieffer eröffnet. Die Vorträge wurden in die folgenden drei Gruppen unterteilt.

I. Metallphysik und allgemeine Metallkunde

M. Auwärter-Balzers, Lichtenstein: Die Stabilität anorganischer Verbindungen im Hochvakuum.

An einer Reihe von anorganischen Verbindungen, insbesondere von Oxyden, werden die Vorgänge beim Schmelzen im Hochvakuum untersucht. Der Dissoziationsdruck des Sauerstoffes sowie die Reaktionsmöglichkeiten mit der Umgebung spielen bei diesen Vorgängen eine entscheidende Rolle. Die aus den Ergebnissen ableitbaren Schlußfolgerungen eröffnen für die Anwendung des Hochvakuums im Gegensatz zu den bisherigen technisch angewendeten Vakuas neue Möglichkeiten.

H. Forestier-Universität Straßburg: Einfluß der adsorbierten Gase auf die Reaktivität der festen Körper.

Reaktionen vom Typus $Fe_2O_3 + MeO \rightarrow Fe_2O_3 \cdot MeO$ werden durch Messung der magnetischen Suszeptibilität verfolgt. Die katalytische Wirkung verschiedener adsorbierter Gase auf die Umwandlung ist eine direkte Funktion ihrer Kondensierbarkeit. Auch die Umwandlung von Oxyden und Salzen sowie die Änderung der Schmelztemperatur kristalliner Stoffe ergaben ähnliche Ergebnisse. Versuche im Vakuum zeigen gegenüber Versuchen in CO_2-Atmosphäre eine um einige Grad Celsius geänderte Umwandlungs- bzw. Schmelztemperatur.

R. Mitsche-Montanistische Hochschule Leoben (Österreich): Ein einheitliches Härteprüfverfahren unter Anwendung von Sinterhartmetall-Eindringkörpern.

Die Frage der technischen Härteprüfung befindet sich, bedingt durch die Anwendung verschiedener Eindringkörper und Prüflasten, in einem Zustand erheblicher Vieldeutigkeit. Es wird als einheitlich technische Härteprüfung eine Vorlastprüfung (10 + 140 kg) (bzw. 1 + 14 kg) mit einer Vickerspyramide (Hartmetall bzw. Diamant) vorgeschlagen und als Härtemaß die Auswertung der Eindringtiefe empfohlen.

H. Nowotny-Universität Wien: Zur Frage der Bindung in intermetallischen Phasen.

Es wird ein Überblick über die bestehenden Theorien und Anschauungen betreffend die Bindung der Bausteine im Gitter intermetallischer Phasen gegeben und versucht, auf Grund der Betrachtung von Verbindungsreihen eine Aufteilung in die verschiedenen Bindungstypen zu gewinnen. Im besonderen wird geprüft, inwieweit sich einfache Beziehungen zwischen der Art der Bindungen und den Eigenschaften, wie etwa der Härte, ergeben.

M. Schwab-Universität München: Mechanische Festigkeit als Elektroneneffekt.

Es wird eine angenäherte Theorie des Temperaturkoeffizienten der Kugel- oder Kegeldruckhärte von Metallen entwickelt, die aus Härtemessungen die für die Plastizität maßgebenden Energiegrößen zu ermitteln gestattet. Ihre Anwendung auf Legierungen führt auf

einen Zusammenhang der Bildung von Versetzungen mit der Elektronen-Struktur des Metalles, während bisher nur der Zusammenhang der Festigkeit mit den Atomdurchmessern betrachtet wurde.

W. Seith-Universität Münster: Neue Anschauungen zur Diffusion in Metallen.

Für Legierungspartner müssen unabhängige partielle Diffusionskoeffizienten angenommen werden (W. J. Johnson, Darken u. a.). Die Fickschen Gleichungen sind auf die Diffusion in festen Stoffen nicht anwendbar, da das Gittergerüst während der Diffusion nicht erhalten bleibt. Es werden nämlich auf der Seite des Stoffes mit der größeren partiellen Diffusionskonstante Gitterebenen abgebaut, was sich durch die Entstehung von Poren und Hohlräumen in einer Ebene senkrecht zur Richtung der Diffusion ausdrückt. Auf der anderen Seite tritt infolge des Aufbaues neuer Gitterebenen eine Materialanhäufung auf (Wulstbildung).

F. Skaupy-Technische Hochschule Berlin: Die heutigen Anschauungen über die Natur der Metalle und ihre Bedeutung für die Metallkeramik (Pulvermetallurgie).

Für die Natur der Metalle hat man als ursächliche Grundlage einen genügend geringen Atomabstand erkannt. Dabei ergaben sich für verschiedene Metalle erhebliche Unterschiede in den für das Auftreten metallischer Eigenschaften notwendigen Minimalabständen der Atome. Versuche von J. Kramer ergaben mit dieser Auffassung nicht übereinstimmende und umstrittene Ergebnisse, wobei er zum Schluß kommt, daß es bei den meisten Metallen nichtmetallische Modifikationen gibt, die bei bestimmten Temperaturen in die normale elektrisch leitende Form übergehen. An Hand von Beispielen werden beide Auffassungen diskutiert.

A. G. Smekal-Universität Graz: Idealkristalle und Realkristalle.

Das gleichzeitige Auftreten strukturempfindlicher und strukturunempfindlicher Eigenschaften wird für erstere auf außerhalb des Kristallgitters bestehende abweichende Bausteinanordnungen zurückgeführt, während letztere den ideal gebauten Gitterbereichen zuzuordnen sind. Alle vom regelmäßigen Gitter auftretenden Abweichungen bilden gemeinsam die Mikrostruktur der Realkristalle. Zur Ermittlung der Größe idealer Gitterbereiche und der Art ihrer gegenseitigen Verknüpfungen an Realkristallen ist davon ausgegangen worden, daß die Stärke der chemischen Bindekräfte im Idealgitter der Größenordnung nach etwa 100000 kg je cm² oder 1 g/μ^2 beträgt. Durch kleine Belastungen und Kontaktflächen muß es also möglich sein, die Bausteine eines Kristallgitters örtlich zum Übereinandergleiten zu zwingen, was durch die Kraftbestimmung bruchfreier Ritzfurchen erkennbar sein würde. Solche Furchen und die damit verbundenen erzwungenen Stoffverschiebungen sind an festen Körpern aller Art tatsächlich gefunden worden.

II. Hartstoffe und Hartmetalle

E. Fitzer-Technische Hochschule Wien: Höchsttemperaturbeständige Werkstoffe durch Silizieren von Wolfram und Molybdän.

Die reinen Metalle W und Mo können in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Luft) wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit ungeschützt nicht als Heizleiter Verwendung finden. Durch ein Silizierungsverfahren wird eine dünne zunderfeste Silizidschicht auf Mo bzw. W aufgebracht, wonach sie als Heizleiter Verwendung finden können, ohne an H_2-Schutzgas gebunden zu sein. Silizierte Mo-Heizleiter können bis zu 1800° und silizierte W-Heizleiter bis 2000° Verwendung finden. Außer diesen oberflächengeschützten Heizleitern wurden auch pulvermetallurgisch hergestellte $MoSi_2$-Vollegierungen entwickelt, wodurch eine vielversprechende Entwicklung eingeleitet wurde.

G. F. Hüttig-Technische Hochschule Graz: Probleme der Herstellung von reinem Titankarbid.

Bei der Reindarstellung von Titankarbid wird eine Übersicht über die neueren, vor allem aus der Lehre von den aktiven Zuständen hervorgegangenen anorganisch-präparativen Prinzipien gegeben, welche Verlauf und Ziel der Reaktion im gewünschten Sinne beeinflussen können. Je nach der Wahl der Gasatmosphäre, innerhalb welcher die Karbidbildung stattfindet, kann von derselben eine reine katalytische Wirkung oder als Schrittmacher der Hauptreaktion vorangehende „Bohrer"-Wirkung oder schließlich eine Wirkung ausgehen, die auf einer Teilnahme des Gases als Reaktionspartner beruht. In dem letzteren Falle ist zu unterscheiden die Wirkung, welche auf einer Carburierung des Bodenkörpers durch das Gas beruht, und die Wirkung, die über dem Bodenkörper solche Gleichgewichtsverhältnisse schafft, daß das Auftreten von Ruß keine thermodynamische Existenzberechtigung hat. Eine andere Gruppe von Prinzipien gründet sich auf die Verwendung von chemisch-aktiven und daher reaktionsfreudigen Ausgangsmaterialien bzw. solchen Ausgangsmaterialien, aus denen im Verlaufe des Vorganges erst die zur eigentlichen Karbidbildung erforderlichen Komponenten — natürlich zunächst im reaktiven statu nascendi — entstehen.

R. Kieffer-Reutte/Tirol: Mischkristallbildung bei Hartstoffen.

Unter metallischen Hartstoffen werden die hochschmelzenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe des Periodensystems Ti, Zr, Hf (4. Gruppe), V, Nb, Ta (5. Gruppe), Cr, Mo, W (6. Gruppe) mit den Metalloiden C, N, B und Si verstanden. Hauptbestandteile der modernen Schneidmetalle sind die Karbide der Übergangsmetalle bzw. binäre und ternäre Karbid-Mischkristalle. Es wird über die vollkommene Mischbarkeit der isotypen Karbide der 4. und 5. Gruppe und die teilweise Mischbarkeit dieser Karbide mit den Karbiden der 6. Gruppeberichtet. Die kubisch kristallisierenden Nitride der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe sind mit wenigen Ausnahmen miteinander und auch mit den isotypen Karbiden derselben Gruppe mischbar. — Boride und Silizide der Übergangsmetalle finden neuerdings in warm- und zunderfesten Hartlegierungen Anwendung. Im Gegensatz zu den Karbiden und Nitriden mit relativ einfachen Strukturen treten bei den Boriden und Siliziden eine große Reihe von Hartstoffphasen mit zum Teil sehr verwickelter Struktur auf. Isotype Boride und Silizide neigen zu Mischkristallbildung. Es wird versucht, die Diffusionsvorgänge bei der meist im festen Zustand bei höheren Temperaturen verlaufenden Mischkristallbildung von Hartstoffen metallographisch und auch auf Grund von Mikrohärtemessungen zu verfolgen.

III. Allgemeine Pulvermetallurgie

H. S. Cannon und F. V. Lenel-Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y./USA: Einige Beobachtungen zum Mechanismus des Sinterns in Gegenwart einer flüssigen Phase.

Eine Reihe von Versuchen über das Sintern in Gegenwart einer flüssigen Phase wird beschrieben. Auf

Grund der Versuchsergebnisse und der von anderen Autoren gemachten Angaben werden verschiedene Hypothesen bezüglich des Sinterns in Gegenwart einer flüssigen Phase zur Diskussion gestellt.

Die Geschwindigkeit der Dichtezunahme und das Gefüge werden an folgenden Systemen bestimmt: Eisen—Kupfer, Kupfer—Wismut, Kupfer—Blei und Wolfram—Kupfer. Die Mechanismen der Dichtezunahme in den beiden betrachteten Systemtypen — Systeme mit und ohne beträchtliche Löslichkeit der festen in der flüssigen Phase — werden verglichen.

In den Systemen Eisen—Kupfer, Kupfer—Wismut und Kupfer—Blei wird beobachtet, daß unter bestimmten Bedingungen die Dichtezunahme der Preßlinge auch nach langen Sinterzeiten unvollständig ist. Diese Erscheinung wird durch die Bildung eines starren Skeletts der festen Phase während des Sinterns erklärt.

E. Cremer-Universität Innsbruck: Bestimmung der Haftkraft von Metallpulvern.

Durch Messung des Abgleitwinkels eines auf einer festen Unterlage aufgestäubten Pulvers läßt sich eine als „Haftkraft“ bezeichnete Größe ermitteln, die für die Oberflächenbeschaffenheit von Pulvern und Unterlage charakteristisch und dem Korndurchmesser umgekehrt proportional ist. Es wurde die Abhängigkeit der Haftkraft vom Material des Pulvers, vom Material der Unterlage, vom Poliergrad (Unterlagenbehandlung) und von der Pulverform untersucht. Bei einer Faserstruktur des einzelnen Kornes ist die Haftkraft etwa doppelt so groß bei gleicher Korngröße. Die Temperaturabhängigkeit wurde von Zimmertemperatur bis 260° C untersucht.

H. H. Hausner-New York: Der Einfluß von Gitterveränderungen auf den Sintervorgang.

Da die Sintergeschwindigkeit neben anderen Faktoren eine Funktion der atomaren Beweglichkeit innerhalb des Kristallgitters ist, können Veränderungen des Gitters (Verzerrungen, Erzeugung von Fehlstellen oder völlige Transformation) einen maßgebenden Einfluß auf die Sintergeschwindigkeit haben. Die Beeinflussung des Sintervorganges durch Reduktion ($MO + H_2$), Zersetzung ($MH \rightarrow M + H_2$) und Modifikationsänderung ($M\alpha \rightarrow M\beta$) wird diskutiert.

G. Jantsch und F. Zemek-Technische Hochschule Graz: Über die Abscheidung von chemisch reinem Vanadin aus der Gasphase.

Vanadinpulver mit einer Teilchengröße von 0,2 bis 0,3 μ wurde durch Reduktion des VCl_4 in der Gasphase mit Wasserstoff bei 700° dargestellt. Das so gewonnene V-Pulver enthält 99% V mit einem Rest von H_2. Die Charakteristik wurde mit Debye-Scherrer-, Elektronenbeugungs- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Abbildungen ausgeführt.

A. Kofler-Innsbruck: Mikro-Thermoanalyse: a) Kontaktmethode, b) Schmelzen und Kristallisieren von Mischkristallen.

An Hand von Mikrofilmen werden an Kontaktpräparaten alle möglichen Schmelzdiagramme binärer organischer Systeme gezeigt. Die Anwendung des gleichen Verfahrens auf metallurgische Vorgänge stößt derzeit noch auf apparative Schwierigkeiten.

W. J. Kroll-Corvallis, USA: Die Erzeugung von Metallpulvern durch Schmelzflußelektrolyse.

Es werden die Technik und die Schwierigkeiten der Metallpulverherstellung durch Schmelzflußelektrolyse diskutiert. Dieses Verfahren ist weit häufiger anwendbar als die kathodische Abscheidung geschmolzener Metalle.

E. M. Onitsch-Modl-Montanistische Hochschule Leoben, Österreich: Beispiele für die Untersuchung der Legierungsvorgänge bei der Sinterung komplexer Systeme durch die Mikrohärteprüfung.

Diffusionsvorgänge, die sich während des Sinterns in Abhängigkeit von der Sintertemperatur sowohl in der Grundmasse als auch bei der Karbidbildung vollziehen, konnten durch die Mikrohärteprüfung einwandfrei erfaßt werden. Dabei ergab sich, daß die Mikrohärteprüfung sowohl für sich als auch als Ergänzung für die metallographischen Verfahren sowie Feinstrukturuntersuchungen vorteilhaft angewendet werden kann.

G. Ritzau-Krefeld: Beitrag zur physikalischen Analyse des Sintervorganges.

Die Endeigenschaften eines Sinterkörpers hängen in bekannter Weise von einer großen Zahl oft schwer übersehbarer Faktoren ab. Von besonderem Interesse müssen daher Verfahren sein, die es gestatten, den Sintervorgang, also die Entstehung eines Sinterkörpers unmittelbar durch Messung entsprechender Eigenschaftsänderungen während der Sinterung selbst, zu verfolgen. Besonders die Thermospannung erscheint geeignet zu einer derartigen „physikalischen Analyse“ des Sintervorganges. Während in der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während des Sintervorganges gleichzeitig die Änderung der Raumerfüllung (Porosität) und die Änderung des Gefügezustandes durch etwaige Diffusionsvorgänge sich abzeichnen, ist der Verlauf der Thermospannung unabhängig vom Raumerfüllungsgrad. An binären Systemen mit völliger Mischbarkeit (Kupfer—Nickel) bzw. völliger Nichtmischbarkeit (Kupfer—Eisen) im festen und flüssigen Zustand wird das Verfahren grundsätzlich erläutert. Am Beispiel der Sinterhartmetalle und der Sintermagnete wird gezeigt, wie die Methode auch die Registrierung des Sinterungsablaufes komplexer Legierungen mit einfachen Mitteln ermöglicht.

H. Schreiner-Technische Hochschule Graz: Die Anwendung der Emaniermethode in der Pulvermetallurgie.

Es wird die von O. Hahn eingeführte Emaniermethode auf die Probleme der Pulvermetallurgie angewendet. — Speziell Sintervorgänge lassen sich übersichtlich darstellen. Bei konstant ansteigender Temperatur (bis zu höchsten Temperaturen) erhält man eine EV-Temperaturkurve für die Sinter- und Kompaktprobe, woraus alle Sinterveränderungen summarisch übersehbar sind. Auf Grund dieser Voruntersuchung läßt sich im interessierenden Temperaturgebiet bei konstanter Sintertemperatur die Sinterkinetik direkt aufnehmen. Außerdem lassen sich die Diffusionsvorgänge in der Oberfläche und im Gitter getrennt darstellen.

R. Walzel-Montanistische Hochschule Leoben, Österreich: Grundsätzliches zur Frage des trockenen metallischen Verschleißes.

Ausgehend von den verschiedenen Definitionen des Verschleißvorganges werden an Hand vieler Beispiele die Zusammenhänge in eine übersichtliche Systematik eingeordnet.

A. von Zeerleder-Neuhausen, Schweiz: Neuere Entwicklung der Pulvermetallurgie von Aluminium.

Aluminium wird zur Herstellung von Sintermetallkörpern infolge seiner Sinterträgheit bisher kaum verwendet. Handelsübliches Pulver hat ein spez. Gew. von

0,1 bis 0,3, so daß beim Sinterpressen eine sehr große Volumsverminderung erfolgt. Das für die Herstellung von Aluminium-Sinterkörpern, Marke SAP (Sinter-Aluminium-Pulver), benutzte Pulver wird nach einem besonderen Herstellungsverfahren trotz seiner außerordentlichen Feinheit (unter 1 μ Teilchengröße) mit einem spez. Gewicht von 0,8—1 erzeugt. Dieses Pulver wird zuerst kalt, mit einem spezifischen Druck von 20—50 kg/mm² vorgepreßt. Anschließend folgt ein erstes Sintern bei 500—600°, dem ein Warmpressen mit 50 kg/mm² folgt. Die so erzeugten zylindrischen Körper können nun in der Strangpresse bei 500—600° und einem spezifischen Druck von 50—100 kg/mm² zu Rundstangen oder dickwandigen Profilen ausgepreßt werden. Dieses Preßmaterial läßt sich nachher sowohl im Gesenk wie unter dem Hammer warm weiter verformen. An Stelle des Strangpressens können die vorgepreßten Zylinder auch direkt im Gesenk weiter verformt werden. Bei der Herstellung von SAP muß der Oxydgehalt des Pulvers in engen Grenzen gehalten werden, da ein höherer Oxydgehalt bei steigender Festigkeit Dehnung und Zähigkeit beeinträchtigt. Das aus Reinaluminium erzeugte SAP zeichnet sich zwischen 200 und 400° C durch besonders hohe Warmfestigkeit aus (etwa 4mal so hoch als bei sämtlichen Al-Legierungen).

Bücherbesprechungen

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System Nr. 17: IV, 475 Seiten mit 20 Abb., Preis: kart. DM 140.—; System Nr. 27: XIV, 336 Seiten mit 96 Abb. Preis: kart. DM 100.— (Weinheim 1952, Verlag Chemie).

Vor einiger Zeit konnten an dieser Stelle eine Reihe von neuerschienenen Teillieferungen des „Gmelin" besprochen werden. Damals wurde bereits auf den geänderten Arbeitsplan hingewiesen, der eine Beschränkung des Umfanges und ein einheitliches Schlußdatum der Literaturerfassung für alle noch erscheinenden Bände vorsieht. Dank dieser Maßnahmen, die einen rascheren Abschluß des Gesamtwerkes ermöglichen sollen, kann heute schon wieder über zwei neue Lieferungen berichtet werden. Vergleicht man den Teil Magnesium A, Lfrg. 4 mit dem Band Arsen, so tritt der Vorteil der neuen Arbeitsweise sehr deutlich hervor. Während das Magnesiumheft einen Band abschließt, dessen vier Teillieferungen die Literatur bis April 1937, Mai 1937, Mai 1942 und Ende Dezember 1949 berücksichtigen, wodurch der Inhalt inhomogen wird, liegt im Arsenband eine geschlossene, einheitliche Darstellung vor vom gesamten bis Ende 1949 bekannten Tatsachenmaterial über dieses Element und seine Verbindungen mit den Nichtmetallen. Der nun schon eingearbeitete Mitarbeiterstab der Gmelinredaktion verbürgt eine in jeder Hinsicht größtmögliche Vollständigkeit und Exaktheit des Inhaltes. Für den Kolloidchemiker ist der Arsenband von ganz besonderem Interesse, da er mehrere Abschnitte enthält, die ausschließlich kolloiden Zustandsformen gewidmet sind. Daß die im Nachkriegs-Gmelin beabsichtigte Beschränkung der Grenzgebiete keine Gefahr für die Berichterstattung über kolloidchemische Sachverhalte bedeutet, beweist u. a. die Aufnahme sehr spezieller Untersuchungen über die Gültigkeit der Smoluchowskischen Koagulationstheorie bei den Abschnitten über kolloides Arsen oder kolloide Zustandsformen des Arsentrioxyds. Besonders ergiebig ist aber das 20 Seiten umfassende Kapitel über Arsentrisulfidsole (auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln). Demgegenüber tritt der Inhalt speziell kolloidchemischen Interesses beim Magnesiumteilband A 4, der Legierungen des Magnesiums behandelt, naturgemäß zurück. Nur in dem abschließenden, nicht weniger als 57 Seiten umfassenden Kapitel über die Oberflächenbehandlung von Magnesium und Magnesiumlegierungen dürften manche der aufgeführten Arbeiten vom Standpunkt der angewandten Kolloidchemie aus interessieren.

C. Mahr (Marburg/L.)

Anorganische Chemie. Von W. Klemm-Münster. 184 Seiten mit 18 Abb. und 7 Tab. (Sammlung Göschen 37) (Berlin 1952, Verlag Walter de Gruyter), Preis: brosch. DM 2.40.

Das bekannte Göschenbändchen, dessen Verfasser die schwierige Aufgabe, auf knappen Raum eine verständliche, aber den modernen Anschauungen entsprechende Gesamtdarstellung der anorganischen Chemie zu bringen, glänzend gelöst hat, liegt in neuer, 7. Auflage vor. Gegenüber der dem Referenten zugänglichen 4. Auflage von 1942 ist Umfang, Einteilung und Seitenzahl der Einzelkapitel völlig gleich geblieben, jedoch ist durch kleine Erweiterungen, z. B. bei den Silikaten, und durch zusätzliche Fußnoten den neuen Erkenntnissen Rechnung getragen worden. So kann das kleine Werk, das erstaunlich viel Tatsachenmaterial bringt, wieder bestens empfohlen werden.

C. Mahr (Marburg/L.)

Stöchiometrische Aufgabensammlung. Von V. Bahrd und R. Scheer 5. verb. Aufl., 120 Seiten. (Sammlung Göschen 452) (Berlin 1952, Verlag Walter de Gruyter). Preis: brosch. DM 2.40.

Die neue, fünfte Auflage zeigt, daß nach einer solchen Aufgabensammlung offenbar Bedarf besteht. Inhaltlich scheint dem Referenten das Büchlein jedoch stark verbesserungsbedürftig: Es ist wohl nicht zweckmäßig, die Aufgaben ohne jede Anleitung zu ihrer Lösung aneinander zu reihen und die Hinweise auf die Art der Berechnung, soweit sie überhaupt vorhanden sind, erst zusammen mit den Lösungen zu geben. In einem sich an Anfänger wendenden Übungsbuch dürften einige Angaben über die bei stöchiometrischen und analytischen Berechnungen mitzuführenden Stellenzahlen dringend notwendig sein. In diesem Zusammenhang ist auffallend, daß für Kohlenstoff einmal das Atomgewicht 12,60, das andere mal 12,01 angegeben wird, ähnlich liegt es auch beim Chlor. Da die Ergebnisse der Aufgaben oft mit fünf Stellen, also auf hundertstel Prozente genau, angegeben werden, kann durch die rund ein zehntel Prozent betragende Differenz der Kohlenstoffgewichte der Benutzer u. U. ein merklich von der gegebenen Lösung abweichendes Resultat berechnen. Abzulehnen ist die rein algebraische Ableitung mittels diophantischer Gleichungen bei der Berechnung der Koeffizienten von chemischen Umsetzungen. Statt dessen sollte hierbei immer auf die Säure-Basen- bzw. Redox-Äquivalente zurückgegangen werden, um mit dem Aufstellen von Gleichungen auch das chemische Verständnis zu üben. Schließlich fällt noch die völlig veraltete Nomenklatur auf.

C. Mahr (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Vetter, K. J. und H. J. Boos-Berlin-Dahlem, **Die Deckschicht auf frischpassivem Eisen und ihr Zusammenhang mit der Refraktarität dieses Eisens.** (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56**, 16, 1952). ($3^1/_4$ S.)

In Salpetersäure passiviertes Eisen enthält eine schwarze Deckschicht, deren Zusammensetzung für die Theorie der Passivierung Bedeutung besitzt. Auf Grund ihres Eisengehaltes und ihres Reduktionsvermögens in Salpetersäure besteht sie aus Eisenkarbid Fe_3C. Dieses bleibt bei der Auflösung des aktiven Eisens ungelöst zurück und wird von der Salpetersäure langsam unter Oxydation zum Oxyd gelöst. Der Abfall des Reduktionsvermögens fällt zeitlich mit dem der Refraktarität zusammen. Diese Deckschicht ruft aber nicht die Passivität hervor. Jedoch verursacht sie den langsam abfallenden Anteil der Refraktarität infolge ständiger HNO_2-Nachbildung. Das Reduktionsvermögen wurde durch Bestimmung der gebildeten kleinen HNO_2-Mengen mit Hilfe des HNO_3/HNO_2-Redoxpotentials an Platin ermittelt.

F. Peters (Hagen)

Tödt, F., S. Kahan und W. Schwarz-Berlin-Dahlem, **Über den Einfluß der Diffusionsschicht auf die elektrochemische Bestimmung des Sauerstoffs und der Oxydbedeckung von Metallen.** (Z. Elektrochemie Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56**, 19, 1952). ($3^1/_2$ S.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Strommengenlieferung sauerstoffbeladener Elektroden in galvanischer Elementanordnung wird auf Grund experimenteller Unterlagen eine Übereinstimmung zwischen Stromdichte des Grenzstromes und der aus dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz zu erwartenden Stromdichte nachgewiesen. An Hand des Modells einer Diffusionsschicht mit linearem Konzentrationsgefälle werden die Grenzfälle abgeleitet, in denen die experimentell ermittelte Strommenge einem Vorgang auf der Elektrode entspricht. Die hierzu notwendigen Vernachlässigungen werden erörtert. Das zeitliche Abklingen der Stromdichte infolge Ausbildung einer Diffusionsschicht in ruhender Lösung stimmte innerhalb der Meßgenauigkeit befriedigend mit dem vom Diffusionsgesetz geforderten Verlauf überein.

F. Peters (Hagen)

Oster, G.-Paris, **Weitreichende Kräfte in Biologie und Kolloid-Physik.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 529, 1951). ($1^1/_2$ S.)

Die weitreichende zweidimensionale Ordnung einer Tabakmosaikviruslösung wird durch gegenseitige Abstoßung der kolloiden Teilchen auf Grund der sie umgebenden elektrischen Doppelschicht erklärt. — Um den Beziehungen zwischen Ladung und Elektrolytkonzentration, die zur Ausfällung lyophober Kolloide nötig ist, Rechnung zu tragen, muß man die van der Waalsschen Anziehungskräfte berücksichtigen. — Homologe Chromosomen, die während der Synapse sich paarweise gegenüber liegen, werden durch Abstoßungskräfte ihrer elektrischen Doppelschicht und die van der Waalsschen Anziehungskräfte der Chromosomenscheiben, die entlang dem Chromosom aufgereiht sind, im Gleichgewicht gehalten.

W. Stamm (Frankfurt/Main).

Hargitay, B. und W. Kuhn-Basel, **Das Multiplikationsprinzip als Grundlage der Harnkonzentratrierung in der Niere.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 539, 1951). ($19^3/_4$ S.)

Es wird gezeigt, daß mit Hilfe einer semipermeablen Membran (SM) und mit kleinem Druck es möglich ist, eine starke Konzentrierung verdünnter Lösungen zu erreichen. Dies geschieht unter Anwendung des Multiplikationsprinzips auf eine Haarnadelgegenstromvorrichtung (HGV). Dieses System wird sehr ausführlich mathematisch erklärt und durchdiskutiert. An einem Modellversuch werden die theoretisch mathematisch erhaltenen Ergebnisse experimentell nachgewiesen. Verf. erörtern nun die Beziehung ihrer HGV zu dem Bauelement der Niere, dem Nephron. Sie sehen dabei in dem von Henleschen Schleifen und Sammelröhren gebildeten System die HGV. Der SM entspricht in der Niere das Epithel der Schleifenschenkel und der Sammelrohre mitsamt dem dazwischen liegenden Interstitium. Dabei wird auf die Tatsache hingewiesen, daß innerhalb der einzelnen Tierarten mit stärkerer Ausbildung der Henleschen Schleifen ein größeres Konzentrierungsvermögen einhergeht. Die Ursache eines produzierten hypotonischen Harns, bedingt durch Abwesenheit von Hinterlappenhormon, sehen die Verf. in dem fehlenden Angreifen des Hormons direkt auf die SM, d. h. auf die Epithelien der Niere, wodurch eine andere elektrische Ladung der Membran und damit eine Umkehrung des Konzentrationseffektes zustandekommt.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Grahame, D. C., E. M. Coffin, J. I. Cunnings und M. A. Poth, **Das Potential des elektrokapillaren Maximums von Quecksilber.** Teil II (J. Am. Chem. Soc. **74**, 1207, 1952). ($4^1/_4$ S.)

Das Potential des elektrokapillaren Maximums von Quecksilber wurde in einer Anzahl wässriger Elektrolytlösungen gemessen. Sieben verschiedene Methoden, darunter 6 neue, wurden hierbei angewendet; 5 hiervon wurden im Teil I beschrieben, die beiden anderen in der vorliegenden Arbeit. Die thermodynamische und die kinetische Bedeutung der Ergebnisse wird besprochen. (Teil I s. KZ **122**, 117, 1951)

F. Peters (Hagen)

Ubbelohde, A. R. und I. Woodward-Belfast, **Energiefaktoren in Bezug auf die Gestalt flexibler Kohlenwasserstoffmoleküle.** (Trans. Far. Soc. **48**, 113, 1952), (8 S.)

Eine für die gegenseitige Verdrehung benachbarter CH_2-Gruppen gefundene empirische Formel liefert eine starke Temperaturabhängigkeit für den quadratischen Mittelwert von Länge und Radius geknäuelter Kettenmoleküle, die im Gegensatz zu Berechnungen des Stoßquerschnittes aus Zähigkeitsmessungen in Dämpfen steht. Eine theoretische Ableitung der Formel unter Verwendung der üblichen Potentialansätze führt zum gleichen Widerspruch. Es wird eine modifizierte Abstoßungsfunktion vorgeschlagen, bei deren Anwendung die Zunahme der Zusammenballung mit steigender Temperatur geringer wird.

Fr. Hock (Gießen)

Roll, A. — **Die Beeinflussung elektrochemischer Vorgänge durch Schall und Ultraschall.** (Metalloberfläche B 4, **49**, 1952). (5 S.) (I. Mitt.)

Die Ultraschalluntersuchungen ergeben kein einheitliches Bild über die Beeinflussung der Passivität. Die mechanische Deckschichtpassivität läßt sich verhindern oder auch fördern. Gleiches gilt für die chemische Passivität. Die Wirkung schwächeren Ultraschalls ist mit der einer mechanischen Rührung vergleichbar. Bei stärkerem Ultraschall tritt Kavitation auf, die die Passivität infolge mechanischer Beschädigung oder Zerstörung von passivierenden Deckschichten verändern oder beseitigen kann. Diese Erscheinungen treten im stromlosen Zustand und an Anoden auf.
F. Peters (Hagen)

Dulin, C. I. und G. A. H. Elton-Battersea, **Bestimmung elektrokinetischer Ladungen und Potentiale nach der Sedimentationsmethode. Teil I. Kieselerde in wässerigen Lösungen von Kaliumchlorid.** (J. Chem. Soc. Febr. **1952**, S. 286). (3 S.)
Zur Prüfung einer Theorie, nach der die spezifische Oberflächenladung σ der Teilchen einer Suspension aus der Differenz der Sedimentationsgeschwindigkeiten in konzentrierten Elektrolyten ohne Elektroviskosität und in der gegebenen Lösung zu berechnen ist, und das τ-Potential aus σ bestimmt werden kann, wurden Versuche mit einer Suspension gleich großer Teilchen von bekannter spezifischer Oberfläche aus geschmolzener Kieselerde in wässeriger KCl-Lösung gemacht. Die daraus erhaltenen ξ-Potentiale stimmten gut mit den Ergebnissen von Strömungspotentialmessungen anderer Autoren überein, was für die Richtigkeit des theoretischen Ansatzes spricht. Die verschiedentlich angegebene Verwendung von Silber-Silberchloridelektroden bei elektrokinetischen Messungen führt bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen zu Fehlern, wie sich aus dem Ansteigen von σ bei geringem Silberchloridzusatz ergab.
Fr. Hock (Gießen)

Foley, R. T., W. Morrill und S. J. Winslow, **Mechanismus der Reaktion zwischen Silber und Schwefel in Mineralöl.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1281, 1950). (11 S.)
Unter normalen Verhältnissen wird das Ausmaß der Reaktion zwischen dem Schwefelgehalt von Mineralöl mit Silber durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels durch das Lösungsmittel des Mineralöls bestimmt; dies gilt für die meisten Lösungsmittel, von denen fünf untersucht wurden. Auch wenn diese Lösungsmittel verschiedene Viskosität besitzen, kann die mit dem Silber eintretende Reaktion während der ersten 30 Stunden als eine solche erster Ordnung gelten. Bei Anwesenheit inhibierender Unreinheiten, z. B. von Wasserstoffperoxyd oder von Essigsäure, kann das Ausmaß der Reaktion durch Schwefeladsorption auf der Oberfläche verringert werden.
W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Organische Chemie

Sobotka, H. und F. E. Stynler-New York, **Neue Fettsäuren.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 5139, 1950) (4 S.).
Es wird die Synthese von neuen Fettsäuren mit zwei und drei endständigen Methylgruppen beschrieben. Als Ausgang dienten die entsprechenden Monoäthylester-Aldehyde der Sebacinsäure, Duodecandicarbonsäure und der Thapsinsäure. Ihre Kondensation mit Neohexyl- und Neooctyl-Magnesiumchlorid führte zu Produkten mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen. Die Kontrolle der gewünschten Endprodukte erfolgte mittels Ultrarotspektrographie. Die Schmelzpunkte der neuen Isomere werden mit den normalen Produkten verglichen und liegen durchweg tiefer.
W. Stamm, (Frankfurt/Main)

Fusari, S. A., K. W. Greenlee and J. B. Brown-Columbus, Ohio, **Synthese von cis- und trans- 7- und 8- Octadecylensäuren: Vergleichung der Eigenschaften von cis- und trans- 6-, 7-, 8-, 9- und 11-Octadecylensäuren.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 416, 1951). (4 S.)
Die Synthese der cis- und trans- 11-Octadecylensäure erfolgt nach AHMAD und STRONG, während zur Synthese der 7- und 8- Säuren diese Methode modifiziert wird. Zur Kondensation mit dem Na-Alkin wird kein Jod-Chlor-Alkan sondern Brom-Chlor-Alkan genommen, wenn die Alkyl-Kohlenstoffkette kleiner als C 6 ist. Weiter eignet sich Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran besser als Ausgangsmaterial als Tetramethylenglykol und Pentamethylenglykol. Die Reinheit der dargestellten Substanzen wird mittels Infrarotspektrographie geprüft. Die Extinktionskoeffizienten der cis- und trans- 6-, 7-, 8-, 9- und 11- Octadecylensäuren bei 10.36 μ werden berechnet und verglichen. Eine Anzahl auftretender Zwischenprodukte wird beschrieben, aber nicht vollständig charakterisiert. Die Schmelzpunkte der einzelnen Substanzen werden angeführt.
W. Stamm (Frankfurt/Main)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Gyani, B. P.-Patna, Indien, **Adsorption von organischen Dämpfen an Silikagel und die Adsorptionswärmen.** (J. Indian Chem. Soc. **29**, 83, 1952). (8 S.)
Es wurden Adsorptionsisothermen bei 35° C von Dämpfen mehrerer organischer Flüssigkeiten und Wasser gemessen. Die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche variierte stark mit den verschiedenen Substanzen. Die mit Ameisen-, Essig- und Propionsäure erhaltenen Werte verhalten sich annähernd wie 1 : 2 : 3, was an die Traubesche Regel erinnert und darauf hinzuweisen scheint, daß die Oberflächenbedeckung doch nicht, wie angenommen, vollständig ist. Für die fast durchweg beobachtete Hysterese der Adsorptions-Desorptions-Isothermen werden verschiedene Erklärungen diskutiert. Die Adsorptionswärmen wurden größer und weniger temperaturabhängig als die Kondensationswärmen gefunden.
Fr. Hock (Gießen)

Mooney, R. W., A. G. Keenan und L. A. Wood-Plattsburg, New York, **Adsorption von Wasserdampf durch Montmorillonit.** I. und II. (J. Am. Chem. Soc. **74**, 1367 und 1371, 1952). (8 S.)
Mit durch verschiedenartigen Ionenaustausch präparierten Montmorillonitproben wurden wiederholte Wasserdampfadsorptions-Desorptions-Prozesse ausgeführt. Im Gegensatz zu den Adsorptions- waren die Desorptionsisothermen gut reproduzierbar. Diese Isothermen und noch besser die aus ihnen gewonnenen Kurven der Desorptionswärmen zeigten mit deutlichen Stufen den nacheinander erfolgenden Abbau von Wassermolekülschichten zwischen den elementaren Plättchen, aus denen sich die Kristalle zusammensetzen. Stickstoffadsorption findet nur an der äußeren Oberfläche statt und liefert im Vergleich zur Wasseradsorption nur kleine spezifische Oberflächen. Die mit einer Vergrößerung des Plättchenabstandes verbundene Wasseradsorption führt im Röntgendiagramm zu diskreten Abstandswerten, der nacheinander erfolgenden Bildung der Schichten entsprechend. Es wird gezeigt, daß Adsorption und Bindungsenergie an Montmorillonit mit austauschbaren Ionen gleicher Wertigkeit durch die Ionenradien beeinflußt werden.
Fr. Hock (Gießen)

Pillon, D.-Lyon, **Eine neue Trennmethode für organische Substanzen: Chromatographie zwischen flüssigen Phasen oder die Gegenstromverteilung nach craig.** (Bull. Soc. Chim. de France 1—2, D. 1 1952). (8 S.)

Die Methode basiert auf dem Prinzip, daß sich eine Substanz zwischen zwei sich nicht oder nur begrenzt mischbaren flüssigen Phasen in einem bestimmten Verhältnis verteilt. Wird so z. B. in einem Scheidetrichter eine Substanz zwischen den beiden Phasen durch Schütteln verteilt, so werden nach dem Absitzenlassen der Lösungsmittel beide Phasen voneinander getrennt und mit den entgegengesetzten Phasen zu neuen Systemen ergänzt. Nun haben wir zwei Scheidetrichter mit Phasengemischen; es wird wieder verteilt. Danach wird die obere Phase der 2. Stufe zu einem neuen System in einem 3. Trichter ergänzt, die obere Phase der 1. Stufe kommt in den 2. Scheidetrichter, und die erste Stufe bekommt frische obere Phase. Auf diese Art kann man eine Substanz über eine gewünschte Anzahl Stufen verteilen. Ein einheitlicher Körper verteilt sich dabei in einer Kurve, deren einzelne Punkte mathematisch den Gliedern eines Binoms entsprechen. Verf. referiert diese mathematische Behandlung eingehend. — Die Methode eignet sich besonders im biochemischen Arbeitsbereich, weil hier oft kleinste Mengen eines aktiven Prinzips von einer großen Menge inerter Substanz abgetrennt werden müssen, was erstaunlich gut gelingt. Prüfungen auf Einheitlichkeit einer Substanz erfolgen oft besser als mit der Löslichkeitsmethode nach Northrop und Kunitz. Verf. zeigt an einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit der Methode und gibt dann noch einen kurzen Überblick über die Apparate.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Zahn, R. K., W. Stamm und H. M. Rauen-Frankfurt/M., **Über einen Potentialindikator für die Verteilungschromathographie.** (Angew. Chem. **63**, 280, 1951). (1 S.)

Eine Methode, austretende Aminosäurefraktionen bei der Stärkechromatographie zu erfassen, bietet die Messung der Wasserstoffionenaktivität. Letztere hängt in einem salzsäurehaltigen Eluat von der vorhandenen Aminosäuremenge ab. Die Potentialmessung gibt nun die Möglichkeit, ohne Verlust von Substanz die Lage von auslaufenden Substanzbanden aus der Säule genau zu bestimmen.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Weil, H.-London und T. I. Williams-Oxford, **Autoradiochromatographie.** (Angew. Chem. **63**, 457, 1951). ($3^1/_4$ S.)

Bei radiochromatographischen Trennungen handelt es sich um Trennung von Substanzen, denen kleine Mengen von radioaktiven Indikatoren zugesetzt wurden. Man kann dann die Zonen eines Papierchromatogramms mit dem Geiger-Müller-Zähler lokalisieren oder die Strahlung mit photographischen Emulsionen registrieren. Letztere Methode wird von den Verf. als „Autoradiochromatographie" bezeichnet. Die Radioaktivierung der Substanz ist vor und nach der Chromatogrammherstellung möglich; letzteres, indem man das fertige Chromatogramm der Strahlung eines Atommeilers aussetzt und so sekundär radioaktive Isotope schafft. Verf. geben nun einige Beispiele der Autoradiochromatographie mit der im einzelnen dabei angewandten Technik. Weiter wird auf die Registrierung weicher Strahlungen eingegangen. Hierbei kommt es darauf an, den Kontakt zwischen dem Chromatogramm und der photographischen Emulsion möglichst eng zu halten. Ferner bietet die Einführung von Kernemulsionen und die sogenannte Kernspurbahn-Bestimmungsmethode große Vorteile in der quantitativen Auswertung der Bilder.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Vogt, W.-Frankfurt/Main, **Einfache Vorrichtung für konstante Durchflußgeschwindigkeit durch Adsorptionssäulen.** (Chem.-Ing.-Technik **23**, 580, 1951). ($1^1/_4$ S.)

Die Konstanthaltung der Durchflußgeschwindigkeit an Adsorptionssäulen bereitet wegen der sich ändernden Durchlässigkeit der Adsorbentien Schwierigkeiten. Um zu einer gleichmäßigen Durchlaufgeschwindigkeit zu kommen, wird folgende Vorrichtung angegeben: Die Säule wird mit einem Stopfen verschlossen, in dessen Mittelbohrung ein Glasrohr eingeführt wird. Dieses Rohr wird nach unten abgebogen und läuft parallel der Säule nach unten. An einem Punkt, der tiefer liegt als der Flüssigkeitsaustritt der Säule, wird das Glasrohr wiederum nach oben abgebogen. Es ergibt sich also ein U-Rohr, welches mit einem (abgebogenen) Schenkel auf der Säule aufsitzt. In den offenen Schenkel tropft gleichmäßig aus einer Mariotteschen Flasche die Lösung zum Entwickeln des Chromatogramms. Ist nun der Durchlauf in der Säule groß, so läuft der offene U-Schenkel leer und verkleinert somit den Flüssigkeitsdruck auf die Säule. Umgekehrt wird bei langsamem Ausfluß die Flüssigkeitssäule im offenen Schenkel ansteigen und der Flüssigkeitsdruck größer werden. So reguliert sich also in einem gewissen Bereich die Durchflußgeschwindigkeit von selbst ein. Es wird weiter eine Anordnung angegeben, die eine gleichmäßige Tropfgeschwindigkeit aus der Mariotteschen Flasche erzielt.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Holzapfel, L., W. Engel und R. Rudzinski-Berlin-Dahlem, **Adsorptionsversuche an Asbesten.** (Gummi und Asbest **4**, 200, 1951). ($1^1/_2$ S.)

Im Hinblick auf das Asbestosisproblem werden Adsorptionsversuche an verschiedenen Asbesten durchgeführt. Die Asbeste adsorbieren Zucker, und zwar Laktose und Galaktose stärker als Glukose. Serpentinasbest hat eine etwa viermal so große Adsorptionskraft als Hornblendenasbest. Bei dem Serpentinasbest soll es dabei zu echten, organischen Verbindungen kommen, da Kationen aus dem Asbest wieder austreten und so OH-haltige Komponenten sich anlagern können. Es wird angenommen, daß diese Tatsache mit der echten Fibrosewirkung, die nur vom Serpentinasbest sicher bekannt ist, in Zusammenhang steht. — Auch N-haltige Stoffe werden vom Asbest adsorbiert.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Tendeloo, H. J. C., A. E. Mans, u. a., **Titration von adsorbierten Säuren IV.** (Recueil **70**, 191, 1951). (10 S.)

Die Titrationskurven der isomeren Oxybenzoesäuren werden aufgenommen. Trotz ihrer isomeren Struktur und ihrer verschiedenen Säuregrade zeigt das p_g (Titrationskonstante) -p_H - Diagramm der drei Säuren in ihrem mittleren, linearen Teil keinen Unterschied, nur die gekrümmten Anfangs- und Endteile weichen etwas auseinander, wobei die stärkste Säure (ortho-) am meisten und die schwächste (para-) am wenigsten durch die Adsorption beeinflußt wird. Die Titrationskurven von Fumarsäure und Maleinsäure weichen stärker voneinander ab, jedoch längst nicht in dem Maße, wie man auf Grund ihrer verschiedenen Stärke und der verschiedenen Adsorptionsisotherme erwarten sollte. Verf. nehmen daher eine Umlagerung

von Fumarsäure in die Maleinsäure bei der Adsorption an. Während bisher die adsorbierte Säure als polybasische Säure betrachtet wurde, wird hier versucht, die Adsorption unter dem Gesichtspunkt des Donnan-Gleichgewichtes zu sehen, zumal die Titrationskurven der adsorbierten Salicylsäure verschieden sind, je nachdem, ob NaOH oder $Ca(OH)_2$ zur Titration verwandt wurde. Bei wachsender Menge von Adsorbens wird der Säuregrad der adsorbierten Säure zuerst stufenweise schwächer, um dann wieder anzusteigen.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

b) Oberflächeneigenschaften

König, H.-Göttingen, **Ist die Gamma-Phase des Eisens in aufgedampften Schichten nachweisbar?** (Z. Metallkde. **43**, 26, 1952). ($1^1/_2$ S.)

Elektronenbeugungsbilder dünner Eisendampfschichten geben keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz einer γ-Phase des Eisens bei Zimmertemperatur.

F. Peters (Hagen)

Estorff, W. und H. v. Cron-Berlin, **Der Hochspannungsisolator als Fremdschichtproblem.** (Elektrotechn. Zeitschr. **73**, 57, 1952). (5 S.)

Da die an sich seit langem bekannte Isolationsminderung durch Fremdschichten auf Isolatoroberflächen noch nicht ausreichend untersucht worden ist, unternehmen Verf. den Versuch, Klarheit über den Überschlagsmechanismus zu schaffen. Als Fremdschichten werden alle flüssigen und festen, zusammenhängenden, getrennten oder bloß schütteren Schichten bezeichnet, die sich aus der den Isolator umgebenden Luft auf der Isolatoroberfläche niederschlagen oder ansetzen. Die niedrigen Werte, auf die die Überschlagsspannung fremdschichtbehafteter Hochspannungsisolatoren absinken kann, läßt sich nicht mehr allein durch die Wirkung des elektrischen Feldes erklären. In diesem Falle kommen die bei den niedrigen Spannungen erfolgenden Überschläge immer über irgendwelche, in der angelagerten Fremdschicht vorhandenen oder sich unter Spannung bildenden Strompfade, sog. Zündbrücken, zustande.

F. Peters (Hagen)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Fresenius, B.-Wiesbaden, **Kolloide Niederschläge.** (Chemie **3**, 200, 1952). (4 S.)

Kurze Ausführungen über kolloide Niederschläge und ihre elektrolytische Ausfällung.

F. Peters (Hagen)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Eveson, G. F., St. G. Ward und R. L. Whitmore-Birmingham, **Anomale Viskosität in Modellsuspensionen.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 11, 1951). (5 S.)

Die Zähigkeit von Suspensionen kleiner Plexiglaskügelchen in einer wässrigen Bleinitrat-Glyzerinlösung gleicher Dichte wurde in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten in einem Drehzylinderviskosimeter gemessen. Suspensionen von Kugeln gleichen Durchmessers (ca. 180 oder 40 μ) verhielten sich wie Newtonsche Flüssigkeiten (bis 20%). Suspensionen mit mehr als 5% einer Mischung beider Kugelarten zeigten einen deutlichen Abfall der Viskosität bei schnellerer Rotation. Die Viskositätsänderung war am stärksten bei 10 bzw. 90% Kugeln einer Größe mit einem symmetrischen flachen Minimum bei 50% und stieg mit der Gesamtkonzentration. Eine Rechnung unter der Annahme, daß die Mischung sich wie eine Suspension der größeren Kugeln in einer aus einer Suspension der kleineren bestehenden Flüssigkeit verhält, zeigte eine ähnliche, aber unsymmetrische Abhängigkeit der Zähigkeitsänderung von der Zusammensetzung. Eine eingehende theoretische Behandlung steht noch aus.

Fr. Hock (Gießen)

Nissan, A. H.-Northfleet, Kent, **Analyse der Teilchengrößen aus Sedimentationskurven.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 15, 1951). (15 S.)

Um zu irgend einer Zeit t den Anteil w_i von Teilchen einer bestimmten Größenklasse r_i an der gesamten sedimentierten Menge W zu bestimmen, muß zunächst der Zusammenhang von Sinkgeschwindigkeit und Teilchengröße aus dem durch einen aus mikroskopischen Beobachtungen und Tabellen erhaltenen Formfaktor für nicht sphärische Teilchen modifizierten Stokesschen Gesetz bestimmt werden. Diese Bestimmung wurde experimentell an Zellulosefasern geprüft. Zur Ermittlung von w_i aus einer gegebenen Sedimentationskurve $W = f(t)$ werden eine rein analytische, eine graphische und eine halbgraphische Methode beschrieben. Die Methoden werden zum Vergleich auf eine Kurve angewandt, wobei die genaueste analytische Methode zur Prüfung der anderen diente. Die Ergebnisse unterschieden sich wenig. Der rein graphischen Methode ist wegen ihrer Einfachheit der Vorzug zu geben.

Fr. Hock (Gießen)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Campbell, H. und P. Johnson-London, **Alterung von Zellulose-Nitrat-Lösungen.** (J. Pol. Scie. **5**, 443, 1950). (20 S.)

Die Viskosität von Zellulose-Nitrat-Lösungen in Aceton und in anderen Lösungsmitteln nimmt im allgemeinen mit der Zeit ab. Dieser Vorgang wird mit Altern bezeichnet, er ist im allgemeinen im Anfang stark ausgeprägt. Bei Zellulose-Nitraten mit hohem N_2-Gehalt und bei aus der Lösung zurückgewonnenen oder umgefällten Zellulose-Nitraten tritt das anfänglich schnelle Altern nicht, oder nur geringfügig, auf. Der gegen Ende langsam verlaufende Abbau war bei allen Zellulose-Nitraten, unabhängig von Herkunft und der chemischen Beschaffenheit der Zellulose, unabhängig von der Art der Nitrierung, Stabilisierung und des Lösungsmittels und unabhängig von der Konzentration der Lösung, zu beobachten. Die Geschwindigkeit des langsamen Alterungsprozesses erhöht sich mit der Temperatur und läßt sich wahrscheinlich katalytisch durch Verunreinigungen beeinflussen. Deutungen für den schnellen und langsamen Alterungsprozeß werden gegeben.

D. Teves (Kelheim)

Hermans, P. H. und A. Weidinger-Utrecht, Niederlande, **Kristallinität von ausgefällter Zellulose.** (J. Pol. Scie. **5**, 565, 1950). ($3^1/_2$ S.)

Der Kristallisationsgrad einer Viskose-Kunstseide hängt von den Fällungsbedingungen ab. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ist er bei der Ausfällung aus einer sehr verdünnten Viskose-Lösung höher als der einer gewöhnlichen Viskose. Dieser Effekt ist gering, wenn das Ausfällen bei Zimmer-

temperatur erfolgt, und erheblich bei Siedetemperatur. So beträgt der höchste, hierbei erreichte Kristallisationsgrad 53% gegenüber 40% bei gewöhnlicher Kunstseide.

D. Teves (Kelheim)

Bogaty, H., K. S. Campbell und W. D. Appel-Washington, USA, **Einige Beobachtungen über die Verdampfung von Wasser aus Zellulose.** (Text. Res. J. 22, 75, 1952). (6 S.)

Beim Eintauchen von Filter-Papieren oder Geweben aus Viskose-Kunstfasern, roher oder gebleichter Baumwolle, steigt das Wasser infolge der Kapillarität in dem betreffenden Material hoch, und es bildet sich an der Grenzschicht feucht-trocken ein brauner Streifen. Die Autoren befaßten sich mit der Aufklärung dieses Vorganges und den dabei gebildeten braunen, wasserlöslichen und fluoreszierenden Substanzen. Es konnten Oxyzellulosen mit schwach reduzierenden und sauren Eigenschaften (p_H, Methylenblau, Benzidin, Cu-Zahl, Orcin) nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen führten zu der Folgerung, daß sich Zellulose schon unter überraschend milden Bedingungen durch kontinuierliches Verdampfen von Wasser an der Grenzschicht Zellulose-Wasser-Luft, unabhängig von der Zelluloseart und der jeweiligen Beleuchtung, aber nur bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff, verändert. Diese Oxydation scheint an den primären Hydroxyl-Gruppen einzusetzen und zur Bildung von Polyglukuronsäuren mit nachfolgendem Abbau und Bildung von löslichen niedermolekularen Anteilen zu führen. Viskositäten und Festigkeiten nehmen ab. Dieser „brown-line"-Effekt trägt zweifellos zum Abbau von Baumwollfabrikaten während der Erzeugung, Veredlung und des Gebrauches bei.

D. Teves (Kelheim)

Bogaty, H., K. S. Campbell und W. D. Appel-Washington, USA, **Die Oxydation von Zellulose durch Ozon in geringen Konzentrationen.** (Text. Res. J. 22, 81, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Ozon schädigt Zellulose im Trockenzustand nicht, oder nur unwesentlich, stärker erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit. Aus den beschriebenen Laboratoriumsversuchen geht hervor, daß Ozon in einer Konzentration bis zu 0,06 Teilen pro Million, die etwa der der Erdatmosphäre entspricht, Textilien aus Baumwolle nur dann zerstört, wenn sie naß sind. Diese Schädigung ist geringfügiger als die beim Verwittern durch Licht, Hitze, Feuchtigkeit, Trockenheit oder Mikroorganismen. Nach 50 Tagen war die Reißlänge eines Stoffes, der einer Atmosphäre von 0,02—0,06 Teilen Ozon pro Million ausgesetzt war, um 20% und seine Viskosität in Schweizers Reagenz um 50% gesunken. Ein Ozon-Generator, der sich besonders für die Herstellung kleiner Ozon-Mengen eignet, wird beschrieben. Zur Bestimmung der Ozon-Konzentration wurden die Gase in eine gepufferte Kaliumjodid-Lösung eingeleitet und das ausgeschiedene Jod photometrisch gemessen.

D. Teves (Kelheim)

Blum, R. und W. H. Stahl-Philadelphia, **Enzymatischer Abbau von Zellulosefasern.** (Text. Res. J. 22, 178, 1952). (14 S.)

Die Untersuchungen wurden mittels zellfreier Zellulose (aus Myrothecium verrucaria) durchgeführt. Die Aktivität der Enzymlösung wurde an Hand des Reduktionsvermögens von Oxyäthylzellulose kontrolliert, ihre Einwirkung auf Zellulose mittels Messungen des Gewichtsverlustes, des Reduktionsvermögens der flüssigen Phase, der Polymerisationsgradabnahme, der Verschlechterung der textilmechanischen Eigenschaften, der Änderung des Aussehens unter dem Mikroskop und Elektronenmikroskop, sowie der Änderung des kristallinen Anteils. Die Aktivität von Enzymlösungen nimmt bei 5° C kaum, dagegen mit steigender Temperatur entsprechend rascher ab. Bei Baumwolle nimmt der kristalline Anteil nicht wesentlich ab, dagegen ein wenig bei Viskosereyon. Bei Kupferreyon wird eine Zunahme beobachtet. Da die Gewichtsabnahmen größer sind, als die Zunahme des Reduktionsvermögens der flüssigen Phase erwarten läßt, kommen offenbar auch größere Spaltstücke als Glukose vor. Ein auffallendes Absinken des Polymerisationsgrades wird nur bei Kupferreyon beobachtet. Die Abnahme von Reißfestigkeit und Bruchdehnung erfolgte bei Viskosereyon rascher als bei Baumwolle, bei weitem am raschesten aber bei Kupferreyon. Abgebaute Baumwolle und Viskosereyon färbten sich tiefer an als unabgebaut; Kupferreyon sowohl vor wie nach dem Abbau besonders tief. Die Spiralwindungen, welche unabgebaute Baumwolle in Äthylendiamin-Kupfer zeigt, sind nach dem Abbau nicht so ausgeprägt; dagegen treten zwei bestimmte parallele Spiralen immer stärker hervor bzw. vertiefen sich, bis sich längs ihrer ein Aufschlitzen der Faser bis zum Lumen vollzieht. Vereinzelt vollzogen sich auch Spiralbildung und Aufschlitzen in entgegengesetztem Drehungssinn. (Umkehr in verschiedenen Schichten). Elektronenmikroskopische Aufnahmen der ursprünglich glatten Faseroberfläche zeigen sehr ungleichmäßigen Angriff des Enzyms. Abgebaute Viskosereyon neigt dazu, in Äthylendiamin-Kupfer in ein Fibrillennetzwerk zu zerfallen, Kupferreyon tut dasselbe schon in unabgebautem Zustand.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hess, K. und H. Grotjahn-Köln, **Die Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf Alkalizellulosen.** (Z. Elektroch. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56**, 58, 1952). (3 S.)

Alkali-Zellulose (Na-Cell I und Na-Cell II) reagiert mit COS im Mol-Verhältnis 1 : 1 unter Bildung von Kohlenoxysulfid-Zellulose. Sie ist schwach grün gefärbt und ein in 5—10%iger Natronlauge lösliches, instabiles Produkt, das sich schon bei Raumtemperatur innerhalb 24 Stunden unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Als Nebenreaktion bildet sich, analog wie bei der Xanthogenierung, aus COS und überschüssigem NaOH Natriumbikarbonat und Natriumhydrosulfid. Jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkali-Zellulose, bezogen auf die anhaftende NaOH-Menge, mit COS 10mal größer als die der Nebenreaktion. Auf Grund reaktionskinetischer Untersuchungen läßt sich die Umsetzung von Alkali-Zellulose mit COS durch eine Reaktionsgleichung 2. Ordnung darstellen. Die gebildete Kohlenoxysulfid-Zellulose wurde röntgenographisch untersucht. Die angestellten Versuche sind ausführlich beschrieben.

D. Teves (Kelheim)

Brooks, C. und M. Badger-Pasadena, USA., **Ein Adsorptionssystem für die Fraktionierung von Nitrozellulose unter Berücksichtigung des Mol.-Gewichtes.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 4384, 1950). (4 S.)

Es wurde die Adsorption von Nitrozellulose aus Aceton und binären Lösungsmittelgemischen (Aceton + verschiedene Zusätze von Wasser, Äthanol, Methanol und Cyklohexan) an Stärke untersucht. Sie steigt mit wachsendem Mol.-Gewicht, und fällt mit wachsendem Stickstoff-Gehalt des Zellulosenitrates. Die Adsorptionseigenschaften von 2 verschiedenen Stärkearten wurden miteinander verglichen. Bei Getreidestärke war sie größer als bei Kartoffelstärke, was auf die

kleinere Teilchengröße der ersteren zurückgeführt wird. Die Adsorption ist sehr stark abhängig von der Art des Mit-Solventen, so wird sie z. B. durch Cyklohexan erhöht, während Methanol sie durch seine H-Bindungen bildenden Eigenschaften herabsetzt. An Hand eines Beispieles wird gezeigt, daß unter Anwendung geeigneter Lösungsmittel-Gemische sich so chromatographisch Zellulose-Nitrate nach ihrem Mol.-Gewicht fraktionieren lassen.

D. Teves (Kelheim)

Touey, G. P.-Tennessee, USA., **Natrium-Zellulosesulfat.** (Plastics Nov. **1951**, 109). (4 S.)

Das Natrium-Zellulosesulfat SCS ist schon seit langem bekannt, aber seine Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten wurden erst seit kurzem näher untersucht. Es ist ein nichttoxisches Pulver mit einem Schwefel-Gehalt von 5—7%, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, aber löslich in heißem und kaltem Wasser. Ähnlich wie Methylzellulose und Na-Carboxymethylzellulose CMC bildet es schon in verdünnten Konzentrationen hochviskose Lösungen und findet daher Anwendung als Dickungsmittel, Emulsions-Stabilisator, Filmbildner und Leim in der Pharmazie, Papier-, Zellulose- und Farben-Industrie. Lösungen von SCS vertragen Zusätze von Säuren, Basen, Salzen, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln und wäßrigen Lösungen von Hochpolymeren, Zuckern und verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen. Filme aus SCS sind farblos, transparent, relativ fest, biegsam und gegen Öl beständig. SCS selbst verändert sich nicht bei längerem Lagern, ist nicht hygroskopisch, und beständig gegen Hitze und U.V.-Licht.

D. Teves (Kelheim)

Pearl, I. A. und E. E. Dickey-Appleton, USA., **Untersuchungen über Lignin und verwandte Produkte.** VII. Isolierung von Lignin-Oxydations-Produkten mittels Chromatographie. (J. Am. Chem. Soc. **74**, 614, 1952). ($3^1/_4$ S.)

Mittels der Chromatographie werden einige neue Oxydations-Produkte des Lignins isoliert und analysiert. Die durchgeführten Versuche und Analysen werden ausführlich beschrieben und einige U.V.-Absorptionsspektren in Äthanol, die mit dem Beckmann-Spektrophotometer DU erhalten wurden, wiedergegeben. — Ausgangsprodukt war eine verhefte Fichtenablauge, die in einem Rührautoklaven mit Kupferoxyd und Natriumhydroxyd 5 Stunden bei 170° erhitzt wurde, wobei sich ein Kupferhydrat-Lignin und ein Natriumhydroxyd-Lignin bildeten. Nach einer Extraktion mit Trichloräthylen und anschließender Fraktionierung des Extraktes durch Lösen in Benzol, Natriumhydroxyd und Natriumbisulfit wurden die erhaltenen Fraktionen aus Benzol-Lösungen in mit „Magnesol" gefüllten Adsorptionssäulen chromatographiert und die erhaltenen Chromatogramme nach einem näher beschriebenen Verfahren aufgearbeitet und analysiert. — Es konnten so neu u. a. Methoxy-Derivate des Benzophenons, des Benzils und des Chalcons identifiziert werden, deren mögliche Bildung sich aus Vanillin erklären läßt.

D. Teves (Kelheim)

Dean, R. B.-Oregon, USA., **Wasserfeste Leime für Zellulose.** (J. Coll. Scie. **6**, 348, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Das mechanische Eindringen von Leim in die Poren von Holz ist wahrscheinlich nicht für die Adhäsion verantwortlich zu machen, sondern eher chemische Bindung zwischen Holz und Leim. Diese Hypothese wird durch Leimungsversuche an Zellulose mit glatter Oberfläche, es wurde Cellophan genommen, gestützt. — Die besten Leime für trockene Zellulose sind diejenigen, die mit ihr H-Brücken bilden können, wie Polyvinylalkohole. Diese sind bei feuchter Zellulose nicht anwendbar, da dann das Wasser entsprechende H-Bindungen mit Zellulose einerseits und Leim andererseits eingeht. — Im Gegensatz dazu wird die Adhäsion zwischen Formaldehyd-Harz und Cellophan durch Eintauchen in Wasser oder Alkali oder durch Kochen erhöht. Wahrscheinlich beruht diese Adhäsion auf Bildung von Aldehyd-Gruppen in der Zellulose und nachfolgender Kondensation mit den aktiven Gruppen des Phenoplasten.

D. Teves (Kelheim)

Callow, H. J.-Leeds, England, **Acetylierung von Zellulose und Lignin in der Jute-Faser.** (J. Indian Chem. Soc. **28**, 605, 1951). (6 S.)

Diese Arbeit befaßt sich mit der Acetylierung von Jute und mit der Frage, wie weit ihr Zellulose- und Ligninanteil acetyliert werden. Nach einer Extraktion mit Alkohol-Benzol wurde Roh-Jute nach Hes und Trogus (Z. phys. Chem. B **15**, 157, 1932) heterogen, d. h. unter Erhaltung ihrer Faser-Struktur, und unter Verwendung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat bei Siedetemperatur acetyliert. Aus dem acetylierten Produkt wurden Zellulose und Zelluloseacetat nach Cross und Bevan (mehrmaliges Behandeln mit Chlor und Natriumsulfit) und Lignin und acetyliertes Lignin durch Extraktion mit Essigsäure-Salzsäure isoliert, von den Acetaten Acetyl-Bestimmungen und den Ligninen Methoxyl-Bestimmungen durchgeführt. Danach läßt sich Lignin schneller acetylieren als Zellulose. Es war nach 2 Stunden schon durchacetyliert, Zellulose noch nicht nach 48 Stunden. Bei längerer Acetylierung des Lignins erhöhte sich der Acetylgehalt weiter, wobei gleichzeitig sein Methoxylgehalt sank. Bei der Abspaltung von Methoxylgruppen werden wahrscheinlich OH-Gruppen frei, die noch acetyliert werden.

D. Teves (Kelheim)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Meyer, K. H.-Genf, **Amylasen und ihre Wirkung.** (Angew. Chemie **63**, 153, 1951). (5 S.)

Verf. gibt zuerst einen kurzen Überblick über die Herstellung kristallisierter Amylase sowie Reindarstellung von Amylose und Amylopektin. β-Amylase baut Amylose vollständig ab, dagegen wird Amylopektin zu 60% in Maltose abgebaut, und daneben entsteht ein hochmolekulares „Grenzdextrin". Das Enzym kann nämlich nur die unverzweigte Kette der Amylose vom nichtaldehydischen Ende her vollständig abbauen, wird aber durch die Seitenketten des Amylopektins gehemmt. Bei der Einwirkung von β-Amylase auf Amylose wird die Kinetik des Abbaus untersucht. Hierbei spielt das „Altern", d. h. Bildung von krystallinen Aggregaten, welche schwer abzubauen sind, eine Rolle. Durch „Verjüngen", d. h. Desaggregation mittels Lauge, kann man den Abbau wieder beschleunigen. Endprodukte des Abbaus sind: 13% Glucose und 87% Maltose. Die Einwirkung von α-Amylase auf Amylopektin verläuft prinzipiell wie bei der Einwirkung auf Amylose. Spaltprodukte sind hier: 19% Glucose, 72% Maltose und 8—9% Isomaltose. Baut man Stärkekörner ab, so ist der Abbau durch die morphologische Struktur des Stärkekornes bestimmt. Hier wird nämlich die Amylose langsamer abgebaut als das Amylopektin, da erstere im Korn in krystalliner Form vorliegt.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

d) Elastomere und Weichmacher

Reich, M. H., W. K. Taft und R. W. Laundrie-Akron-Ohio. **Mastizieren von synthetischen Elastomeren im Banbury-Mischer mit Hilfe von Luft.** (Rubber Age **70**, 55, 1951). (7 S.)

An Hand eines reichen Tabellenmaterials wird eine Methode beschrieben, nach der Tieftemperaturpolymerisate, die im Anlieferungszustand schwer verarbeitbar sind, durch Kneten und Einblasen von Luft in einem Laboratoriums-Banbury-Mischer auf eine der Weiterverarbeitung günstige Plastizität gebracht werden, ohne die von den daraus hergestellten Mischungen zu erwartenden guten Eigenschaften (z. B. Abrieb) zu mindern. Zur Untersuchung gelangten verschiedene Buna S-Typen, Neopren W und Perbunan.

H. Schmidt (Gelnhausen)

Thirion, P., G. J. van Amerongen und R. Chasset, **Die Verminderung der Gasdurchlässigkeit von Naturkautschuk durch Füllstoffe.** (Rev. gén. Caoutchouc **28**, 684, 1951). ($7^3/_4$ S.)

Automobilschläuche werden in neuerer Zeit aus Butyl-Kautschuk hergestellt, weil sie ein viel größeres Lufthaltevermögen besitzen als Schläuche aus Naturkautschuk. Butylkautschuk besitzt jedoch nur geringe Elastizität, und seine Verarbeitung bereitet große Schwierigkeiten. Versuche, die zum Ziele hatten, Naturkautschuk durch chemische Veränderung für Gase undurchlässiger zu machen, mißlangen. Die vorliegende Arbeit berichtet über Laboratoriumsversuche, den Naturkautschuk auf dem üblichen Wege der Einverleibung von Füllstoffen gasundurchlässiger zu machen. Bekanntlich vermindern die üblichen Füllstoffe die Gasdurchlässigkeit des Kautschuks, wenn auch nur in geringem Maße. Man schreibt diesen Effekt einer Hindernisbildung durch die Füllstoffe zu und versucht nun durch Auswahl von Füllstoffen mit einer zweckentsprechenden Teilchengestalt, diese Hindernisbildung stark zu vergrößern. Als Füllstoffe wählte man Glimmerpulver „Mica" und Aluminiumpulver, von denen seit langem bekannt ist, daß ihre Teilchen auch im feinst gemahlenen Zustande Blättchenform besitzen. Die mit diesen Füllstoffen angestellten Versuche und ihre Resultate werden beschrieben und als Folgerung daraus drei Forderungen aufgestellt: 1. die Teilchen müssen einen möglichst hohen mittleren Formfaktor besitzen, 2. sie müssen eine solche Festigkeit aufweisen, daß sie während des Mischvorganges nicht brechen, 3. ihre Teilchenfeinheit muß so groß wie möglich sein, damit das Maximum der mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate erreicht wird.

H. Schmidt (Gelnhausen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Kämmerer, H.-Mainz, **Zur Kinetik der Polykondensation von Phenolalkoholen.** (Makromolekulare Chemie **8**, 72, 1952). (12 S.)

Es wird die von P. J. Flory für die Kondensation von Oxycarbonsäuren bez. Glykolen mit Dicarbonsäuren aufgestellte Reaktionskinetik übertragen auf die Polyverätherung der Phenolalkohole. Unter Zugrundelegung von v. Euler und Mitarbeitern und von Stig Kirning gemessenen Reaktionskurven wird die Reaktionsordnung für die Kondensation verschiedener Phenolalkohole berechnet.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Kämmerer, H.-Mainz, **Die Polykondensation des p-Kresoldialkohols.** (Makromolekulare Chemie **8**, 85, 1952). (12 S.)

Es wird gezeigt, daß die Polykondensation des p-Kresoldialkohols, die in Pt- und in Ag-Gefäßen durchgeführt wird, abhängig ist vom Reinheitsgrad des Dialkohols und daß sie unter Luft schneller verläuft als unter Stickstoff. Außerdem wurde eine Abhängigkeit von der Schichthöhe (unter Luft) festgestellt. Beim Arbeiten in Pt- oder Ag-Gefäßen ging der Wasserabspaltung bei der Kondensation nur eine äußerst geringe Formaldehydabspaltung parallel. Die Polykondensation des p-Kresoldialkohols verläuft von 50—90% Umsatz nach der ersten Reaktionsordnung.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Kämmerer, H.-Mainz, **Über katalytische Einflüsse bei der Polykondensation des p-Kresoldialkohols.** (Makromolekulare Chemie **8**, 98, 1952). (11 S.)

Verf. findet, daß die bekannte Unreproduzierbarkeit der Formaldehydabspaltung bei der Härtung des p-Kresoldialkohols zurückzuführen ist auf einen geringen Na-Gehalt, herrührend entweder von der Darstellung des Dialkohols oder von der Gefäßwand bei Glasgefäßen. Na-freier Dialkohol in Pt- oder Ag-Gefäßen kondensiert, spaltet nicht merklich Formaldehyd ab. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß Na-freier Dialkohol, in Quarzgefäßen kondensiert Formaldehyd abspaltet und die Polykondensation hier rascher verläuft als in Jenaer Glasgefäßen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Hill, R.-Manchester, **Synthetische Fasern, Rückblick und Ausblick.** (Text. Res. J. **68**, 158, 1952). ($10^1/_2$ S.)

Eine der besten Übersichten über die Wege zu neuen synthetischen Fasern, vor allem über die Zusammenhänge zwischen Konstitution der Makromoleküle und Faserbildungsvermögen (Verspinnbarkeit).

Von besonderem Interesse ist die Übersicht über Kristallinität, Schmelzpunkte und Faserbildungsvermögen der verschiedenen Dikarbonsäuren des Benzols und Naphthalins. Das Gleichgewicht zwischen monomerem und polymerem Caprolactam bei 180° C wird mit 11 : 89% angegeben. Die Anfärbbarkeit von Terylen ist schwieriger als die von Nylon, noch schwerer ist Orlon anzufärben. Einer guten Alkaliresistenz von Nylon steht eine hohe Säureresistenz bei Terylen, Orlon und Dynel gegenüber.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Steele, R. und C. Messler-Princeton, N. J., **Übersicht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Textilgebiet im Jahre 1951.** (Text. Res. J. **22**, 293, 1952). (84 S.)

In 12 sachlich gegliederten Abschnitten werden auf 27 Seiten die Forschungsergebnisse auf allen in Frage kommenden Gebieten behandelt, während der technischen Entwicklung, gegliedert nach mechanischen und nach Naßverfahren, 12 Seiten gewidmet werden. Vorausgeschickt wird eine Übersicht über anderweitige Zusammenfassungen, und den Abschluß bildet eine 44 Seiten umfassende Bibliographie mit 1758 Zitaten.

L. Hock (Marburg/L.)

b) Faser- und Fadenzustand

Meyer, K.-Genf, **Konstitution und Textur der nativen Zellulose.** (Melliand Textilberichte **33**, 485, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Kurze Übersicht über die Forschungsergebnisse der letzten 20 Jahre (mit 10 Abb.).

L. Hock (Marburg/L.)

Lelli, G. und U. Marotta-Rom, **Beiträge zum Studium der Ultrastruktur der Kollagenfibrillen im Elektronenmikroskop.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 359, 1952). (5 S.)

Durch Vorbehandlung kollagenen Gewebes mit Hyaluronidase sind von Kittsubstanz völlig freie Kollagenfibrillen für die elektronenmikroskopische Beobachtung dargestellt worden, welche die periodische Querstreifung in größter Deutlichkeit zeigen. Wegen der Proteine der Grundsubstanz möchte die Anwendung von Trypsin oder andern Enzymen zur Klärung heute unverständlicher biomorphologischer und pathologischer Fragen vorteilhaft sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Textilveredlung und Färberei

Atherton, E. und R. H. Peters-Manchester, **Einige weitere Untersuchungen über die Ausbleichgeschwindigkeit von Monoazofarbstoffen.** (J. Soc. Dyers Col. **68**, 64, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Die von Atherton und Seltzer, J. Soc. Dyers Col. **65**, 629, 1949 bei Phenylazo-α-naphthylaminfarbstoffen aufgefundene lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Lichtempfindlichkeit (umgesetzter Farbstoff pro Einheit der eingestrahlten Lichtenergie) und dem Hammetschen δ-Wert (Einfluß auf die Dissoziation der Benzoesäuren) der Substituenten wird an einem erweiterten Material nachgeprüft und bestätigt gefunden mit Ausnahme von m- und p-ständigem NO_2 und p-ständigem $CO{\cdot}CH_3$. Letzteres wird auf die leichte Reduzierbarkeit dieser Gruppen zurückgeführt. Nicht zu kleine o-Substituenten(-OCH_3) bewirken sterische Hemmung. Vf. nehmen für den Beginn des Ausbleichvorgangs eine Anlagerung von Sauerstoff an die Azogruppe an, dem ein Angriff auf die $=N-C<$ Gruppe folgt. Entsprechend etwa den Vorstellungen von Desai und Giles (J. Soc. Dyers Col. **65**, 639, 1949) bilde sich dann die Phenylhydrazinform des Farbstoffs, und die Azogruppe werde durch Elektronenaufnahme aus dem Substrat reduziert, etwa nach Blaisdell (J. Soc. Dyers Col. **65**, 618, 1949).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Völker, O.-Gießen, **Ein Fall von blauer Federfärbung auf der Grundlage eines roten Lipochroms.** (Z. Naturforsch. **7b**, 253, 1952). (2 S.)

Nach den Versuchen sind die lufterfüllten Markzellen der Federäste statt durch schwarze Melanine unterlagert durch ein rotes Lipochrom, das infolge Kombination mit einem Strukturfaktor violette Färbung ergibt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zöllner, N., R. Schenck und L. Mannmeusel-München, **Veränderung des Dispersionsgrades der Plasmalipoide durch Heparin.** (Naturwiss. **39**, 111, 1952). (2 S.)

Die Heparinwirkung auf alimentäre Lipämie besteht in starker disperser Verteilung der Lipoide in dem dadurch an Trübung abnehmenden Plasma.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bücher, Th., D. Matzelt und D. Pette-Hamburg, **Papierelektropherogramm der Eiweißkörper des Liquor cerebrospinalis.** (Naturwiss. **39**, 114, 1952). (1 S.)

Bei Einhalten festgelegter Kautelen ergeben Elektrophoresen auf Papier für Liquor, Serum und Mischungen der Proteine beider in einer Feuchtkammer spezifisch verteilte Banden der beteiligten Proteine.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Preuner, R. und J. v. Prittwitz und Gaffron-Göttingen, **Über den Nachweis von Reduktionsorten in Bazillen und Bakterien und ihren Zusammenhang mit den sogenannten Nukleotiden.** (Naturwiss. **39**, 128, 1952). (4 S.)

Nachweis, daß weder bei Sporenbazillen noch bei Escherichia coli und Proteus vulgaris das Nukleotid an den durch HCl-Fuchsin darstellbaren Orten ein integrierender Teil eines Reduktionsortes von Triphenyltetrazoliumchlorid ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kutzim, H.-Köln, **Das Verhalten der Bluteiweißkörper zu den Sulfanilamiden bei der Papierelektrophorese.** (Naturwiss. **39**, 135, 1952). (1 S.)

Die Sulfanilamide zeigen bei adsorptiver Bindung an Albumin eine vom Serum des Blutes unabhängige und für jedes Präparat kennzeichnende Wanderung, deren Geschwindigkeit hier in Vergleich zu der auf Badional für Albucid, Gantrisin, Cibazol, Globucid, Methylpyrimal, Elkosin, Eubasin u. a. angegeben wird und bei keiner dieser Substanzen den Wert für p-Aminobenzoesäure erreicht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cholnoky, B. J.-Enkhuizen (Holl.), **Beobachtungen über die Wirkung der Kalilauge auf das Protoplasma.** (Protoplasma **41**, 57, 1952). (12 S.)

Vergleiche mit Plasmolytizis der reinen KNO_3 und der Mischungen mit Zusatz von 1 oder 10% KOH machen für manche Objekte (Calceolaria) wahrscheinlich, daß die osmotisch wirksamen Hautschichten nur teilweise aus Fettmolekeln aufgebaut sind, während andere (Senecio) offenbar eine größere Menge Lipoide aufweisen, die durch Verseifen ausgeschaltet werden können. Auch schließen die Versuche das Vorkommen nur einer aus Lipoidmolekeln gebildeten Hautschicht aus; vielleicht ist die Vorstellung des Vorkommens von mindestens 2 Kolloidphasen geeignet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. und L. Höfler-Wien, **Osmoseverhalten und Nekroseformen von Euglena.** (Protoplasma **41**, 76, 1952). (27 S.)

Der beschriebene Formwechsel der Tiere bei osmotischer Wasserabgabe durch 0,4 bis 0,6 m Traubenzucker entspricht im ganzen jenem beim Austrocknen; die Wasserpermeabilität entspricht größenordnungsmäßig jener langsam durchlässiger Pflanzenplasmen. Die osmotische Resistenzschwelle bei Wiederaufnahme von Wasser wechselt, liegt aber meist ungewöhnlich hoch. Auffällig ist das gegensätzliche Verhalten der Hauptvakuole, die sich in hypertonischer Lösung vergrößert (Vergleich mit Quellung wie bei Kappenplasmolyse). Tote Zellen sind größer als lebende und neigen zu kugeliger Abrundung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Toth, A.-Wien, **Neutralrotfärbung im Fluoreszenzlicht.** (Protoplasma **41**, 103, 1952). (8 S.)

Die Zellsäfte verschiedener Pflanzen sind teils speicherstoffleer und färben im Hellfeld mit Neutralrot (p_H 7,45) erdbeerrot, ohne zu fluoreszieren (Ionenspeicherung des Farbstoffes), teils speicherstoffhaltig und färben violettrot und fluoreszieren rot im UV (Bindung eindringender Farbstoffmolekeln). Im letzten

Falle kann es sich wohl um verschiedene Stoffe handeln, nicht aber um in den Vakuolen auftretende Entmischungsstoffe.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Karush, F.-New York, **Untersuchung über Proteinbindungsfähigkeit durch Verteilungsanalyse. Der Effekt der Proteinladung.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 1246, 1951). (6 S.)

Zur Untersuchung der Proteinbindungsfähigkeit wird eine neue Methode entwickelt. Sie beruht auf der Verteilung des nicht gebundenen Anteils der an das Protein zu kuppelnden Substanz zwischen einem wäßrigen und einem organischen, nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wobei das Protein mit der angekuppelten Substanz in der wäßrigen Phase verbleibt. Bei bekanntem Verteilungskoeffizienten der zu kuppelnden Substanz ist der in der wäßrigen Phase ungekuppelte Substanzanteil leicht zu berechnen, da in der organischen Phase die Substanz experimentell zu bestimmen ist. Aus diesen Werten ist dann der gekuppelte Substanzanteil zu ermitteln. Die Methode ist für Rinderserum und Methylorange ausgearbeitet. Es werden die günstigsten Versuchsbedingungen, sowie der Unterschied zwischen der alten Gleichgewichts-Dialysenmethode und der Verteilungsanalyse diskutiert. Weiter ist es mit der neuen Methode möglich, den Effekt der Proteinladung auf die Bindungsfähigkeit ohne Störungen zu bestimmen. W. Stamm (Frankfurt/Main)

Hipp, N. J., M. L. Groves, J. H. Custer u. a. (Philadelphia 18, Pa), **Auftrennung von γ-Casein.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 4928, 1950). (3 S.).

Das γ-Casein wird mittels Alkoholfraktionierung und Ausfällen bei verschiedenen p_H-Werten vom α- und β-Casein abgetrennt. Die einzelnen Fraktionierungsstufen werden elektrophoretisch geprüft. In der Zusammensetzung und ihren Eigenschaften ist die so gewonnene γ-Caseinfraktion ähnlich dem alkohollöslichen Casein von Osborn und Wakeman.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Polls, B. D., H. W. Schmuckler, J. H. Custer, u. a. (Philadelphia, Pa), **Isolierung einer elektrophoretisch einheitlichen Komponente des β-Laktoglobulins.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 4965, 1950). ($3^1/_2$ S.)

Das β-Laktoglobulin wird mittels Alkoholfällung und auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit zwischen p_H 4,8 und 5,3 isoliert. Es wird damit eine über den gebräuchlichen p_H-Bereich einheitlich wandernde Fraktion gewonnen. Der Stickstoffgehalt, das Molekulargewicht, optische Dichte, Löslichkeit, isoelektrischer Punkt und elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit des krystallinen β-Laktoglobulins werden mit der neu gewonnenen Fraktion verglichen und als verschieden erkannt. W. Stamm (Frankfurt/Main)

Williams, R. C., R. C. Backus u. R. L. Steere (Berkeley, Calif.), **Makromolekulargewichtsbestimmung durch direkte Teilchenzählung. II.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 2062, 1951). (4 S.)

Es wird eine Methode entwickelt, bei der das Partikelgewicht des Tabakmosaikvirus durch elektronenmikroskopische Auszählung der Partikel in Virusmaterial, dessen Trockengewicht genau bekannt ist, bestimmt wird. Die monomere Längeneinheit des Virusteilchens ist dabei die Elementareinheit, deren Gewicht mit $48 \cdot 10^6$ g/Mol bestimmt wurde. Die Fehlerquelle der Methode wird diskutiert, sowie das Ergebnis mit anderen Gewichtsbestimmungen verglichen.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Tauber, H.-Staten Island, N. Y., **Synthese einer proteinähnlichen Substanz durch Chymotrypsin.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 1288, 1951). ($2^1/_4$ S.)

Auf mit Pepsin verdautes Eieralbumin, Rinderalbumin, Fibrin und Zein läßt man Chymotrypsin unter jeweils bestimmten Bedingungen einwirken. Dabei entsteht eine proteinähnliche Substanz von hohem Molekulargewicht (250000 bis 500000). Aminosäurezusammensetzung, Stickstoffgehalt und Molekulargewichte werden angeführt und mit den entsprechenden Daten des Ausgangsmaterials verglichen.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Renoll, M. W. und Q. van Winkle-Columbus/Ohio, **Physikalisch-chemische Untersuchung über die Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Substanzen und Nucleoproteinen. I.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 2504, 1951). (5 S.)

Da Nucleoproteine in Wasser- und Salzlösung nur begrenzt löslich sind, und außerdem die Salzlösung oft eine Dissoziation in Nucleinsäure und Protein verursacht, wird der Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf die Löslichkeit der Nucleoproteine untersucht. 5 von 31 Substanzen erwiesen sich als geeignet, und mit Santomerse D, Natriumligninsulfonat und Igepon T werden weitere Untersuchungen vorgenommen. Löslichkeit, sowie Komplexbildung der Nucleoproteine mit den drei letztgenannten Agentien wird mit Elektrophorese Ultrazentrifuge, Diffusions- und Viskositätsmessungen,sowie Molekulargewichtsbestimmungen untersucht. Dabei ergab sich u. a., daß der Löslichkeitseffekt mit Denaturierung und Komplexbildung einhergeht. Im Phosphatpuffer mit einer Ionenstärke von 0,02 und Zusatz von Santomerse D wird unter der Komplexbildung die Nucleinsäure-Proteinbindung nicht gespalten. Das Molekulargewicht in Santomerse D-Lösung ist beträchtlich kleiner als in Phosphatpuffer.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Halwer, M., G. C. Nutting und B. A. Brice-Philadelphia, **Molekulargewichtsbestimmung von Lactoglobulin, Ovalbumin, Lysozym und Serumalbumin mit der Lichtstreuungsmethode.** (J. Am. Soc. **73**, 2786, 1951). (4 S.)

Durch Ausmessung der Lichtstreuung, die mit einem photoelektrischen Trübungsmesser eigener Konstruktion bei einem Winkel von 90 Grad durchgeführt wurde, sind die Molekulargewichte einiger Proteine bestimmt worden. Sie betragen für β-Lactoglobulin 35700, 45700 für Eieralbumin, 14800 für Lysozym, ein Minimum von 79000 für Pferdeserumalbumin. Hebt man Rinderserum bei etwa 0° C auf, so treten teilweise Molekülaggregate auf. Eine Trennung von normalen Molekülen und Aggregaten wurde weder durch Umkristallisieren noch durch Ultrazentrifugieren erreicht. Mit dem osmotischen Druck waren die Aggregate schlechter nachweisbar als mit der Lichtstreuung.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Klotz, I. M. und J. M. Urquhart-Evanston, **Die Bindung von organischen Ionen durch Protein. Optischer Effekt der gleichzeitig verlaufenden Wechselwirkung mit Wasserstoff-Ionen.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 3182, 1951). (4 S.)

Um die Protonenaufnahme mit gleichzeitiger Anionenbindung an 100% iodiertem Serumalbumin zu zeigen, wird die Änderung der optischen Eigenschaften untersucht. Duodecylsulfat bewirkt so eine starke Abnahme der optischen Dichte um 313 mμ. Duodecylsulfat allein absorbiert nicht in diesem Spektralbereich und belastet kaum die Pufferkapazität der Unter-

suchungslösung. Diese Wirkung wurde sowohl bei Menschen- wie bei Rinderserumalbumin wie auch an nur zu 50% jodiertem Serum beobachtet. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß mit der Aufnahme von 9 Protonen 50 Duodecylsulfatanionen gebunden werden. Der beobachtete Effekt ist jedoch kleiner, als man aus einfachen elektrostatischen Betrachtungen anzunehmen hätte.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Foster, J. F. und Samsa, E. G.-Ames, Iowa, **Untersuchungen an denaturierten Proteinen mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung. I. Hitzedenaturierung von Eieralbumin in saurem Medium. II. Hitzedenaturierung in 85% wäßrigem Glycerin.** J. Am. Chem. Soc. **73**, 3187, 1951). (7 S.)

Der Einfluß der Proteinkonzentration, der Erhitzungszeit und des p_H auf die Länge der gelösten Teilchen wird diskutiert. Im allgemeinen sind die Lösungen hinsichtlich der Teilchenlänge sehr heterogen, und Aggregationen scheinen eine wichtige Rolle zu spielen. Die Aggregation ist in dem p_H-Bereich zwischen 2.0 und 3.0 am geringsten, und hier erscheinen alle Lösungen homogen, und die Teilchenlänge liegt bei 600 Å.

In der Nähe des isoelektrischen Punktes und unterhalb p_H 1.0 werden stark verlängerte Partikel gefunden. Die kleinste Partikelgröße findet man im p_H-Bereich um 2.0. Im allgemeinen nimmt die Teilchenlänge mit wachsender Erhitzungszeit und steigender Proteinkonzentration zu. Bei p_H 10.0 nimmt die Teilchenlänge bei wachsender Konzentration nicht mehr zu, ein Zeichen dafür, daß Aggregation kaum mehr eine Rolle spielt, sondern nur das Entfalten der sonst gefalteten Moleküle.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Schachman, H. K.-Berkeley/California, **Untersuchungen am Tabak-Mosaikvirus mit der Ultrazentrifuge.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 4808, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Neue Untersuchungen über die Einheitlichkeit der Virusteilchen werden durchgeführt. Lösungen mit stäbchenförmigen Teilchen zeigen in der Ultrazentrifuge eine „Gradientenverschärfung". Die Bedeutung dieses Effektes für die Analyse der Gradientenform hinsichtlich der Einheitlichkeit des Untersuchungsmaterials wird diskutiert. Das Virusmaterial, das hier untersucht wurde, erwies sich als einheitlicher als das früherer Untersuchungen. Eine Abnormität bei der Zentrifugierung wird beschrieben. 1% der Teilchen haben in Lösung nur $^3/_4$ der Länge der übrigen. Die Ergebnisse werden mit Bezug auf die von Williams und Mitarbeitern besprochen, welche ausführten, daß alle Teilchen von gleicher Länge sind.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Weber, H. H., **Die Aktomyosinmodelle und der Kontraktionszyklus des Muskels.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 511, 1951). (7 S.)

Um zu untersuchen, welches chemische Geschehen dem Kontraktionszyklus zu Grunde liegt, wird die Kontraktionsphase experimentell von der Erregungs- und Restitutionsphase abgetrennt. Hierzu wird die kontraktile Eiweißstruktur isoliert dargestellt. Einmal als Fasermodell: Abbau des Muskeleiweißes bis auf die kontraktile Struktur und zweitens als Fadenmodell: synthetisches Produkt aus hochgereinigter Aktomyosinlösung. Beide Modelle kontrahieren sich auf Zusatz von Adenosintriphosphat (ATP). Experimentelle Daten zeigen die Gleichheit der Muskel- und Modellkontraktion. Dabei ist zu erwähnen, daß sich geordnete Aktomyosinstrukturen ausschließlich bei Zusatz von ATP kontrahieren, und das ATP sonst auf kein anderes bekanntes Protein wirkt. ATP dient sowohl als „Weichmacher", verursacht durch seine Polyphosphatkette, als auch als Energielieferant. Das Aktomyosin nimmt die Energie mit Sicherheit in der Kontraktionsphase auf. Der Muskel kontrahiert sich also, weil als Folge der Erregung ATP gespalten wird, und er erschlafft wieder, weil die Spannung aufhört, ehe ATP völlig in seinem Bestand erschöpft ist und nun als Weichmacher wirken kann. Kommt es im intakten Muskel einmal zu einem völligen Verbrauch von ATP, wird der Muskel starr (Starre durch Monojodacetatvergiftung oder Totenstarre).

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Holzapfel, L.-Berlin-Dahlem, **Siliziumverbindungen in biologischen Systemen. Org. Kieselsäureverbindungen. XX. Mitt.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 577, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Das Vorliegen organischer Siliziumverbindungen im Organismus darf heute als sicher gelten. Ihre Bildung im Organismus und der Einbau in biologische Systeme lassen vermuten, daß Silizium zu den notwendigen Aufbausubstanzen der meisten Organismen gehört. Es werden nun hier insbesondere die Kieselsäure-Kohlehydratverbindungen abgehandelt. Hierbei scheint die Veresterung mit der Kieselsäure über die OH-Gruppen der Zucker vor sich zu gehen. Dabei bleiben die aktiven reduzierenden Gruppen erhalten. Es war daher möglich, in Silikoseknötchen die Quarzteilchen mit Phenylhydrazin nachzuweisen.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Küsel, H. und H. Netter-Kiel, **Beweise für die Conway-Theorie der Muskelpermeabilität.** (Naturwiss. **39**, 239, 1952). (2 S.)

Die in einer Reihe von Versuchsserien nachgewiesene quantitative Abhängigkeit der *K*-Bewegungen vom Gehalt der Lösung an diffusiblen Anionen läßt eine Donnan-Verteilung zwischen *K* und jenen Ionen in Erweiterung zu Conway auch unter physiologischen Verhältnissen erkennen; dabei sind alle vorgenommenen Versuchseingriffe reversibel und führen nach Zurückgehen auf Lösungen normaler Zusammensetzung wieder zu der initialen *K*-Schwelle.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Franck, U. F.-Göttingen, **Modellversuche zur Entstehungsmöglichkeit hoher Spannungen in den elektrischen Organen elektrischer Fische.** (Z. Naturforsch. **7b**, 220, 1952). (11 S.)

Das aus Eisenelektroden in konzentrierter HNO_3 (als Membran der elektrischen Zellen) gebaute, ausführlich beschriebene Modell erlaubt, den Aktivierungsvorgang an einer einzelnen Elektrode, die Potentialkurve bei saltatorischer Aktivierung, die Verzweigung der Aktivierungswelle und die Summierung der Aktionsspannungen zweier und mehrerer Aktivierungswellen zu demonstrieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wolf, H., **Technik und Medizin im Rahmen des Silikoseproblems.** (Technik **6**, 515, 1951). (6 S.)

Übersicht über das Silikoseproblem. Im einzelnen werden behandelt: Die Rolle der Kieselsäure in un-

serer Umwelt, die elektrischen und physikalischen Eigenschaften des silikogenen Feinstaubes, die Verfahren zur Feststellung der Staubart und Staubmenge, das kolloide Verhalten von Feinststauben, die Silikosegefahr und Silikosebekämpfung im Bergbau, sowie medizinische Probleme im Zusammenhang mit der Erkennung und Vorbeugung von Silikoseerkrankungen.
F. Peters (Hagen)

Fritze, E., v. Zezschwitz, F.-Göttingen, **Bluteiweißveränderungen bei chronischer Polyarthritis** (Z. Rheumaforschg. 8, 235, 1949). (12 S.)

Bei 12 Erkrankungen an chronischer Polyarthritis wurden die Serum-Eiweißverhältnisse untersucht. Hierbei waren die β- und γ-Globuline meist vermehrt und die Albumine vermindert. Bei einem Fall kam es sogar zur spontanen Gelierung des Blutes bei Zimmertemperatur. Die Genese der Dysproteinämie ist unbekannt. Verf. suchen die Symptomatik der chronischen Gelenkentzündungen unter dem Gesichtspunkt der Blut-Eiweiß-Störungen einzuordnen. Die Beziehungen zum nephrotischen Symptomkomplex und zur Amyloidose werden herausgestellt. Die Verschiebung in der Zusammensetzung der Bluteiweißkörper, teilweise mit Auftreten von Paraproteinen, sollen über eine Kapillarschädigung mit den lokalen Gelenkveränderungen, der oft begleitenden hämorrhagischen Diathese und den nicht seltenen Amyloidosen und nephrotischen Syndromen in ursächlichem Zusammenhang stehen.
W. Stamm (Frankfurt/Main)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Brindley, G. W.-Leeds, England, **Die Deutung der Linienverbreiterung in Röntgenstrahldiagrammen speziell im Hinblick auf Tonmineralien.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 75, 1951). (7 S.)

In einer mit zahlreichen Literaturangaben versehenen Übersicht werden die oft schwer unterscheidbaren Ursachen der Linienverbreiterung (Gitterfehler, mechanische Spannungen, Kristallgröße) behandelt. Eine Kombination mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist bei Tonmineralien meist notwendig. Die Eignung der verschiedenen Tonarten für Kristallgrößen- und Formbestimmungen aus Röntgendiagrammen wird diskutiert. Fr. Hock (Gießen)

Geffcken, W.-Landshut, **Dünne Schichten auf Glas.** (Glastechn. Ber. **24**, 143, 1951). (8 S.)

Der Verf. berichtet in dieser zusammenfassenden Mitteilung aus dem Optischen Laboratorium der Jenaer Glaswerke Schott & Gen., die sich an einen Vortrag auf der 23. Glastechnischen Tagung (München 1949) anschließt, im wesentlichen über Arbeiten, die seit dem Jahre 1935 in Jena durchgeführt wurden und die bereits weitgehend in anderen Veröffentlichungen und in Patentschriften ihren Niederschlag fanden. Stoffeigene wie auch stoffremde Schichten werden behandelt. In einer anschließenden Diskussionsbemerkung (S. 151) nimmt G. Rosenthal-Wetzlar zur Frage der Priorität auf dem Gebiet der reflexmindernden Schichten Stellung.
G. Haase (Frankfurt/Main)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Lattey, R., **Glänzen von Reinstaluminium durch mehrfaches Eloxieren und Wiederablösen der Eloxalschicht.** (Metalloberfläche **A 6**, 41, 1952) ($7^1/_2$ S.)

Beim Eloxieren von Reinstaluminium mit kombiniertem Gleichstrom-Wechselstrom in Oxalsäure wird die Metalloberfläche eingeebnet. Durch mehrmaliges Eloxieren und Wiederablösen wird der Glanz gesteigert. Nach der dritten WGX-Eloxierung erreichen Glanz und Reflexion im allgemeinen den Höchstwert. Beim weiteren Eloxieren und Ablösen wird das Gefügebild als Maserung sichtbar. Beim Nacheloxieren der Glanzmaxima mit Gleichstrom-Schwefelsäure ist der Reflexionsverlust (3—4%) am geringsten. Die Steigerung des Reflexionsvermögens vom 1—3. Ablösen zeigt sich deutlich beim Glänzen von Reflektoren. Ein Zusatz von 0,5% Mg. ergab günstigere Spiegelwerte als 2% Mg. bei Reflektoren. Mit zunehmendem Reinheitsgrad steigen die Reflexionswerte beim dreifachen WGX-Glänzen an. F. Peters (Hagen)

Schenk, M.-Basel, **Lacküberzüge auf Aluminium** (Metall **6**, 136, 1952) ($2^1/_2$ S.)

Da Lacküberzüge auf Aluminium im allgemeinen schlecht haften, wird die Metalloberfläche zumeist vor dem Lackieren vorbehandelt. Dies erfolgt durch Bildung einer saugfähigen Oxyd- oder Salzschicht als Zwischenlage durch chemische-oxydierende Behandlung, die Bildung einer saugfähigen Bindeschicht durch anodische Oxydation und durch Veränderung der äußeren Oberflächenzone des Metalls, um die Ausbildung einer glasglatten Oxydhaut, wie sie im allgemeinen besteht, zu verhindern. Die oxydische Zwischenschicht wird dann entweder mit Lack imprägniert, oder es erfolgt eine Imprägnierung mit zusätzlichem Lackaufbau. Bei der dritten Verfahrenstype zur Vorbereitung der Oberfläche wird das Alprox-Verfahren mit Erfolg angewendet, das in einer aufeinanderfolgenden Oxydation und einem nachfolgenden teilweisen Abätzen der Oxydschicht besteht. Das zurückbleibende Oxydskelett soll die Bindung zwischen Metall und Lackfilm vermitteln. F. Peters (Hagen)

Koch, P.-Dortmund, **Grundlagen der magnetinduktiven Messung von nichtferromagnetischen Schichten auf eisernen Unterlagen, insbesondere mit wechselnden Krümmungsradien.** (Metalloberfläche **A 6**, 67, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Über die Möglichkeiten zur magnetinduktiven Messung von nichtferromagnetischen Schichten auf eisernen Unterlagen wird ein Überblick gegeben. Nach diesen Bestimmungsverfahren können Fehlmessungen durch Streuung des Magnetfeldes u. a. auch an gekrümmten Flächen eintreten. Aus Meßdaten würde ein rechnerisches und graphisches Verfahren zur Reduktion festgestellter Schichtdicken auf die reellen Werte bei Krümmungsradien von 5—500 mm abgeleitet. Es wird festgestellt, daß mit Rücksicht auch noch auf andere Fehlermöglichkeiten, die durch Permeabilitätsunterschiede hervorgerufen werden, jede Messung von Schichtdicken mit magnetinduktiven Geräten einer eingehenden Diskussion bedarf.
F. Peters (Hagen)

Reiniger, H.-Bad Schandau, **Das Flammspritzen nichtmetallischer Überzüge auf Metalloberflächen.** (Metalloberfläche **A 6**, 71, 1952). ($5^1/_2$ S.)

Die verschiedenartigsten Stoffe lassen sich durch Flammspritzen auf Metalloberflächen auftragen: z. B. Bitumen, Kunstgummi, Polyäthylene, Alkydharze, Phenolharze, Harnstoff- und Melaminharze, Vinylharze, Schellack, Wachse und wachsartige Stoffe, Fluorkohlenwasserstoffe. Durch Beimischung von Metallpulvern, Glimmer, Mineralpulvern lassen sich die Kunststoffüberzüge im Aussehen und in ihren Eigenschaften weitgehend variieren. Das Aufspritzen erfolgt mit besonders auf die Eigenheiten der Kunststoffe

abgestellten Pulverspritzpistolen. Als Spritzgut geeignete Kunststoffe müssen pulverisierbar sein, dürfen nicht kleben, nicht bröckeln und müssen innerhalb eines engen Temperaturbereiches nur hochplastisch sein, ohne beim Durchfliegen der Pistolenflamme zusammenzubacken. Im Interesse einer guten Haftfestigkeit muß der Haftgrund sauber, trocken und aufgerauht sein. In besonderen Fällen ist eine Haftgrundaktivierung notwendig, z. B. ein Erhitzen des Gegenstandes, oder es werden dem Kunststoff besondere Wirkstoffe, z. B. pulverisierte Kohle, beigemengt. Die Schichtdicke der aufgespritzten Schichten ist in weiten Grenzen variabel.

F. Peters (Hagen)

Klose, R.-Eisenach, **Häufige Anstrichfehler, ihre Ursachen und Behebung.** (Metalloberfläche A. **6**, 76, 1952). (3 S.)

Anstrichstoffe sind empfindlich gegen verschiedenartige Einwirkungen vom Untergrund her und von außen her, so daß unerwartete Fehler in den Anstrichen auftreten können. Auf verschiedene derartige Fehlerquellen wird in kurzer Übersicht eingegangen, und es werden Wege gezeigt, diese Mängel abzustellen.

F. Peters (Hagen)

Schenk, M.-Basel, **Aluminium und Wasser.** (Metalloberfläche **B 4**, 33, 1952) (3 S.)

Die Korrosion von Aluminium in wässrigem Medium ist ein elektrochemischer Vorgang. Eine Oxydhaut verhindert im allgemeinen, daß Aluminium in Wasser nicht mit sichtbarer Geschwindigkeit korrodiert. Korrosionen treten daher nur dort auf, wo die Oxydhaut verletzt oder am normalen Wachstum behindert ist. Bei ununterbrochener Berührung mit Wasser oder ständiger Nässe wird das Aluminium angegriffen. Meteorisches Wasser, dest. Wasser sowie die meisten Süßwasserarten korrodieren homogenes Aluminium unter normalen Bedingungen nicht, wenn die Berührung hiermit nicht zu lange dauert und das Metall zwischendurch wieder vollkommen trocknen kann. Meerwasser fördert die Korrosion. Bei Abwesenheit von Schwermetallen ist anodische Oxydation in diesem Falle ein wirksamer Schutz. Industriewasser, das Spuren von Schwermetallen enthält, greift auch reinstes Aluminium auch bei zeitweiser Benetzung an. Anodische Oxydation ist in diesem Fall wirkungslos.

F. Peters (Hagen)

Vernon, W. H. J.-London, **Fortschritte in der Verhütung der Korrosion von Metallen.** (Metall **6**, 73, 1952) (1 S.)

Kurze Zusammenschau der seit 1945 erzielten Fortschritte.

F. Peters (Hagen)

Kieffer, R. und F. Benesovsky-Reutte/Tirol, **Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der hochschmelzenden, metallischen Hartstoffe.** (Metall **6**, 171, 1952). ($12^1/_2$ S.)

Übersicht über Herstellungsverfahren, Eigenschaften, Systeme und technische Verwendung der Verbindungen der kleinatomigen Metalloide bzw. Metalle C, N, B und Si mit den Übergangsmetallen der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems. Diese hochschmelzenden Karbide, Nitride, Boride und Silizide werden meist nach pulvermetallurgischen Verfahrensweisen verarbeitet. 108 Schrifttumsnachweise.

F. Peters (Hagen)

Meyerhans, K.-Basel, **Das Verbinden von Metallen unter sich oder mit anderen Werkstoffen.** (Metall **6**, 229, 1952). (12 S.)

Über das Wesen des Verbindens von Metallen unter sich und mit anderen Werkstoffen mit Hilfe organischer Bindemittel wird ein allgemeiner Überblick gegeben. Insbesondere wird dann auf das drucklos härtende Aethoxyinharz Araldit und das unter Druck härtende Bindemittel Redux eingegangen. Für verschiedenartige Metallverbindungen mittels dieser Bindemittel werden Festigkeitswerte mitgeteilt. Auf Grund dieser Werte und an Hand von Abbildungen tatsächlicher Fertigungen wird gezeigt, daß solche Bindemittel erfolgreich in den verschiedensten Industriezweigen angewendet werden können. Voraussetzung hierfür sind jedoch klebtechnisch richtige Konstruktionen und fachgemäß durchgeführte Verbindungsarbeiten.

F. Peters (Hagen)

Schubert, Y. und B. Kopelmann-New York, **Bestimmung der Teilchengröße im submikroskopischen Bereich.** (Powder Metallurgie Bull. **6**, 105, 1952). (5 S.)

An Eisenpulvern zur Herstellung von Dauermagneten wurden die Teilchengrößen (250-1000 Å) aus der Linienverbreiterung in Debye-Scherrer Diagrammen und aus Stickstoffadsorptionsmessungen nach der BET-Methode bestimmt. Die gute Übereinstimmung deutet auf geringe Abweichungen von der Kugelgestalt hin. Da die Linienverbreiterung fast unabhängig von der kristallographischen Orientierung war, muß auch die größte Längserstreckung davon unabhängig sein.

Fr. Hock (Gießen)

Grebe, O.-Olpe i. W., **Die Magnetpulver-Kupplung.** (Elektrotechn. Z. **73**, 281, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Die historische Entwicklung der Magnetpulverkupplung, die die Eigenschaften der ersten praktischen Ausführungen und die Anwendung einer dieser ersten Bauformen werden besprochen.

F. Peters (Hagen)

Gagel, H. und H. Dittler-Pforzheim, **Werkstoffe für elektrische Kontakte.** (Elektrotechn. Z. **73**, 292, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Nach einer Besprechung der Einflüsse, die das Verhalten eines Kontaktes bestimmen, werden die gebräuchlichen Kontaktwerkstoffe, u. a. Sinterwerkstoffe, geschildert.

F. Peters (Hagen)

Philippowitsch, A.-Paris, **Die Rostschutzwirkung von Ölen und ihre Messung.** (Erdöl und Kohle **5**, 211, 1952). (4 S.)

Voraussetzung für einen Korrosionsschutz von Metallen durch organische Filmbildner sind gutes Haften am Metall und Undurchlässigkeit für Wasser und Sauerstoff. Bei Weichfilmbildnern und Hartfilmbildnern muß unbedingt das Dauerverhalten geprüft werden, während bei Ölfilmbildnern Kurzprüfungen zulässig sind. Zur Erfassung der Rostschutzwirkung von Ölfilmbildnern wird ein neues Verfahren angegeben, das darin besteht, Eisenbleche nach sorgfältiger Reinigung mit einer Lösung des Öles in einem apolaren Lösungsmittel zu benetzen und dann 10 Minuten der Einwirkung von n/50 Schwefelsäure auszusetzen. Die gelöste Eisenmenge wird mit n/100 $KMnO_4$-Lösung titriert und gibt den Maßstab für die Schutzwirkung.

Der Korrosionsschutzwert ist materialabhängig und zeigt eine der Praxis entsprechende Einstufung der Öle.

Er ergibt deutliche Beziehungen zum Raffinationsgrad von Ölen und steht offenbar auch in Beziehung zur Schmiereignung. F. Peters (Hagen)

Hüttig, G. F. und R. Kieffer-Graz, **Pulvermetallurgie. I. Teil**: R. Kieffer, **Derzeitiger technischer und wirtschaftlicher Stand der Pulvermetallurgie.** (Angew. Chem. **64**, 41, 1952). ($4^1/_2$ S.) **II. Teil**: Hüttig, G. F.-Graz, **Die wissenschaftlichen Grundlagen der Pulvermetallurgie.** (Angew. Chem. **64**, 45, 1952). ($8^1/_2$ S.)

I. Entsprechend der geschichtlichen Entwicklung der Pulvermetallurgie wird zunächst ihre wirtschaftliche und technische Bedeutung gewürdigt. Durch die großtechnische Erzeugung verhältnismäßig seltener Metalle wie Uran, Titan, Zirkon und Vanadon in duktiler Form gewinnt das Gebiet an Interesse. Bemerkenswerte Neuentwicklungen sind die Herstellung der Metalle Molybdän und Wolfram nach dem Coolidge-Verfahren, d. i. durch Sintern gepreßter Stäbe von 5—7 kg im direkten Stromdurchgang. Ein ganz neuer Weg zur Herstellung von Molybdän-Rundblöcken wurde von der Climax Molybdenum Co in Amerika beschritten. Das Gebiet der hochschmelzenden Hartstoffe und Sinterhartmetalle ist durch eine Fülle neuer Forschungsarbeiten gekennzeichnet. Verwiesen wird auf die Carbid-Zweistoff-, Dreistoff- und Mehrstoff-Systeme mit und ohne Kobalt-Binder. Besondere Bedeutung erhielten in letzter Zeit auch die zunderfesten Hartlegierungen auf TiC-Basis mit Metallbindern. Einen starken Auftrieb erhielt auch die Erforschung von Nitriden, Carbid-Nitrid-Mischkristallen sowie von Boriden und Siliciden. Schließlich wird noch auf die porösen Sinterwerkstoffe und die abfallfreie Erzeugung von Maschinen- und Geräteteilen verwiesen.

II. Durch die Pulvermetallurgie erhielten verschiedene Forschungsgebiete neue Impulse. Hervorgehoben werden die Lehre vom pulverförmigen Zustand, die Thermodynamik und Kinetik der Mahlvorgänge, die Druckverteilung in einem gepreßten Pulver, der Mechanismus der Sintervorgänge in Anordnungen aus einem einzigen Metall, die Eigenschaftsbeziehungen bei Sinterkörpern, d. s. die Gesetze, nach denen sich die verschiedenen Eigenschaften eines Sinterkörpers gegenseitig festlegen, die verschiedenen Zwischenzustände, die beim Sintern von Anordnungen aus zwei Metallen durchlaufen werden, die Vorgänge der Benetzung beim Tränkverfahren. Über die auf diesen Gebieten gewonnenen Erkenntnisse wird eine Übersicht an Hand neuerer Literatur gegeben. F. Peters (Hagen)

Köster, W. und J. Raffelsieper-Stuttgart, **Magnetische Verfolgung der Diffusion beim Sintern einer Nickel-Kupfer-Legierung.** (Z. Metallkde. **42**, 387, 1951). (4 S.).

Der Sinterungsablauf an Preßkörpern aus Nickel- und Kupfer-Pulver wurde mit einem von W. Gerlach (Z. Metallkde **30**, 77, 1938 u. **38**, 275, 1947) angegebenen Verfahren untersucht. Zwischen 800° C und 1200° C wurden Sinterungsisothermen aufgenommen. Es ist möglich, den Wechsel der Mengenanteile aller Konzentrationen von reinem Nickel und Kupfer bis zur Endkonzentration zu verfolgen. Die Kinetik unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes des Kupfers ist offenbar etwa die gleiche. Bei einer Sintertemperatur von 1200° C wird erst nach einer Sinterzeit von 25 Stunden eine einheitliche Konzentration erzielt. Die aus dem Reaktionsablauf der Homogenisierung ermittelte Aktivierungsenergie stimmt mit der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Nickel in Kupfer gut überein. F. Peters (Hagen)

Dawihl, W.-Paris, **Die Sinterung von Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetallen als Oberflächenreaktion.** (Z. Metallkde **43**, 20, 1952) (3 S.)

Untersucht wurde die unterschiedliche Wirkung von Kobalt, Nickel und Eisen als Hilfsmetall bei der Sinterung von Wolframkarbid. Die vorteilhafte Wirkung von Kobalt gegenüber Nickel beruht auf seiner Feinmahlung und auf der Bildung einer oberflächlichen Diffusionsschicht auf den Wolframkarbidkörnern. Mit Hilfe dieser Diffusionsschicht wird auch der Schwindungsvorgang bei Wolframkarbid-Kobalt-Legierungen erklärt. Eisen als Zusatzmetall ruft ein sprödes Gefüge hervor. Hierdurch entstehen Legierungen von höherer Sprödigkeit, Stoß- und Schwingungsempfindlichkeit als bei Kobaltzusatz. F. Peters (Hagen)

Ragg, M.-Schloß Mageregg bei Klagenfurt, **Über den Schutz des Eisens durch Anstrich.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 11, 1952 (5 S.)

Nach einer Behandlung der verschiedenen Arten des Rostschutzanstriches, der chemischen und maltechnischen Eigenschaften der Farben, der Unterschiede zwischen Rostschutz und Eisendeckfarben sowie der Bestandteile der Farben-Pigment und Bindemittel — werden die gebräuchlichsten Bindemittel, insbesondere Leinöl, ihre Eigenschaften, die Reaktionen zwischen Bindemitteln und Pigmenten, die Bildung von Blei- und Zinkseifen, die Analyse von Farbfilmen mit basischen und neutralen Pigmenten sowie die physikalischen Eigenschaften der Pigmente, ihre Ölzahl und ihre passivierenden Eigenschaften, die Eigenschaften der Bleimennige und ihre depolarisierende und oxydierende Wirkung besprochen. Das Verhalten eines Fe/C-Lokalelementes bei Gegenwart von Mennige, die dabei auftretende Veredlung des Eisens wird geschildert und Spannungswerte des Elementes werden wiedergegeben. Abschließend wird auf die Vorbehandlung der Eisenoberfläche, das Absetzen der Farbe, ihre maltechnischen Eigenschaften, die Spannungen in den Filmen sowie auf die gebräuchlichsten Rostschutzpigmente eingegangen. F. Peters (Hagen)

Bankroth, H.-Dessau, **Oberflächenveredlung durch Metalldiffusion.** (Technik **6**, 493, 1951 ($3^1/_2$ S.)

Überblick über Forschungsarbeiten betr. das BDS- oder Inchromverfahren. F. Peters (Hagen)

Pfützenreuter, A. und G. Masing-Göttingen. **Zunahme der Geschwindigkeit des plastischen Fließens von Metallen im Elektrolyten bei der elektrochemischen Polarisation.** (Z. Metallkde. **42**, 361, 1951). (9 S.)

Im Anschluß an Arbeiten von P. Rehbinder und Mitarbeitern über das plastische Fließen von Metallen bei Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen zu einer apolaren Flüssigkeit (Paraffinöl) und von Zinnkristallen bei elektrochemischer Polarisation, die durch spätere Arbeiten verschiedener Autoren nicht eindeutig geklärt werden konnten, wurden Untersuchungen über das Verhalten der Metalle Blei, Zink, Silber, Gold und Platin bei der elektrochemischen Polarisation durchgeführt. Bei Messungen an Bleifolien wurden mit aller Deutlichkeit eine Erleichterung der plastischen Deformation durch Elektrolyt und Polarisation festgestellt. Beim Zink wird die Fließgeschwindigkeit mit Zunahme der kathodischen Polarisation immer größer. Ein Einfluß einer Oxydbeladung ist nicht ausgeschlossen. Auch beim Silber ergab sich eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit bei einer Polarisation, und die Änderungsfaktoren der Fließgeschwindigkeit erwiesen sich nach verschiedenen Einschaltzeiten im Mittel praktisch gleich. Messungen an Gold- und Platindrähten, die im

Gegensatz zu Blei, Zink und Silber auch anodisch polarisiert wurden, zeigten, daß sowohl eine anodische als auch kathodische Polarisation eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit hervorriefen. — Bei Golddrähten wurde die Zunahme bei kleineren Werten der anodischen und kathodischen Polarisation geringer. — Eine Schätzung ergab, daß die Zunahme der Fließgeschwindigkeit bei den untersuchten Metallen durch die elektrokapillare Erniedrigung der Oberflächenenergie und durch die entsprechende Erniedrigung der Aktivierungsarbeit einer Versetzungsbildung an der Oberfläche erklärt werden kann. Demnach setzt die plastische Deformation an der Oberfläche ein.

F. Peters (Hagen)

Haase, L.-Berlin, **Deckschichten- und Schutzschichtenbildung.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 198, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Die Begriffe „Deckschicht und Schutzschicht" werden definiert, und die verschiedenen Bildungsformen und Wirkungen werden in chemischer und elektrochemischer Beziehung diskutiert. Von Primärvorgängen der Korrosion kann nur gesprochen werden, wenn allein das Metall und der Elektrolyt beteiligt sind, Sekundärvorgänge liegen vor, wenn die Primärvorgänge von Bestandteilen des Elektrolyten wesentlich beeinflußt werden. An Hand einer Reihe von praktischen Beispielen werden die vielen Faktoren, die eine Schichtbildung beeinflussen, aufgezeigt.

F. Peters (Hagen)

Wranglen, G.-Stockholm, **Elektrolytische Abscheidung von Metallpulvern.** (Journ. of Elektrochem. Soc. **97**, 353, 1950). ($7^1/_2$ S.)

Metallpulver können elektrolytisch auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden: durch direkte Abscheidung an der Kathode und durch Mahlen eines spröden kathodischen Niederschlages. In der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen der ersten Methode behandelt. Drei Faktoren sind für die Bildung pulverförmiger Niederschläge von Bedeutung: geringe Metallüberspannung, Verarmung des Kathodenfilms an Metallgehalt und Hydroxydbildung im Kathodenfilm. Diese drei Faktoren können zusammen wirken oder sie können unter verschiedenen Bedingungen der Elektrolyse wirksam sein. Die Herstellung von Kupfer-, Zink- und Kadmiumpulver durch kathodische Abscheidung wird näher beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Schröder, W.-Thale/Harz, **Richtlinien über die Gestaltung und Verwendung von Sintereisen-Gleitlagern.** (Technik **7**, 181, 1952). (8 S.)

Infolge der Porosität zeichnen sich Gleitlager aus Sintereisen durch besondere Laufeigenschaften sowie ein besonderes Notlaufverhalten aus. Das Sintereisen ist auf Grund seiner Struktur ein geeigneter Träger für eine Vorratsschmierung. Die in der Praxis bisher gesammelten Erfahrungen hinsichtlich Werkstoffeigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Gestaltung und Laufbedingungen, Schmierung, Toleranzen, Einsatzbereich und Belastung werden zusammengestellt.

F. Peters (Hagen

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Mardles, E. W. und I. E. Puddington-Farnborough, Kanada, **Festkörperstruktur in Schmierfett.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 43, 1951). ($4^3/_4$ S.)

Es wird eine Übersicht gegeben über den Einfluß verschiedener fester Stoffe, die in feiner Dispersion in Öl Schmierfette ergeben, auf die Eigenschaften dieser Fette, wobei vor allem die erwünschte starke reversible Abnahme einer hohen Anfangszähigkeit mit der Zunahme des Geschwindigkeitsgradienten berücksichtigt wird.

Fr. Hock (Gießen)

Turkevich, J., P. C. Stevenson und J. Hillier, **Eine Untersuchung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse bei der Synthese von kolloidem Gold.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 55, 1951). (22 S.)

Zunächst werden 10 in der Literatur angegebene Methoden der Darstellung kolloiden Goldes und das Ergebnis der elektronenmikroskopischen Untersuchung der damit erhaltenen Sole, die sich in Teilchenform und Größe sowie in der Größenverteilung stark unterschieden, beschrieben. Die weiteren Untersuchungen beziehen sich auf ein Natriumzitrat-Sol mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 200 Å. Die stark temperaturabhängige Keimbildungsgeschwindigkeit wurde durch Auszählen im Ultramikroskop, kolorimetrisch und aus der elektronenmikroskopisch gefundenen Größenverteilung rechnerisch bestimmt. Die Keimbildung hörte schon nach Verbrauch von etwa 5% der Goldionen auf, dann erfolgte nur noch Wachstum. Die Keimbildungskurve hat autokatalytischen Charakter, und ein Oxydationsprodukt des Zitrates scheint für den Prozeß notwendig zu sein und von den wachsenden Partikeln stark adsorbiert zu werden. Die zur Keimbildung in verdünnter Lösung notwendige örtliche Konzentrationserhöhung wird durch Bildung und Zersetzung makromolekularer Komplexe zu erklären versucht. Das Wachstum wurde durch Zusatz von Keimen zu Lösungen, in denen keine Keimbildung stattfindet, untersucht. Es ergab sich ein merkwürdiges, bisher unerklärtes exponentielles Gesetz, indem die Zunahmegeschwindigkeit des Durchmessers diesem proportional gefunden wurde.

Fr. Hock (Gießen)

Härtel, O.-Graz, **Färbungsstudien an der pflanzlichen Kutikula.** (Protoplasma **41**, 1, 1952). (14 S.)

Die Kutikula pflanzlicher Blattschnitte wird von basischen Farbstoffen vorzugsweise aus alkalischer, von sauren (wenn überhaupt) aus saurer Lösung angefärbt; dabei sind offenbar freie Fettsäurereste bzw. freie organische Basengruppen von Wichtigkeit. Die Kutikula unverletzter Blätter nimmt basische Farbstoffe am leichtesten aus neutraler Lösung auf (symbat erhöhter Verdunstung).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wesp, A.-Darmstadt, **Elektrische Rotationsviskosimeter für selbsttätiges Messen, Registrieren und Regeln der Zähigkeit flüssiger Produkte.** (Erdöl und Kohle **5**, 296, 1952). ($2^3/_4$ S.)

Bei Messung der Zähigkeit komplizierter Flüssigkeitssysteme mit den üblichen Viskosimetern ergeben sich Schwierigkeiten. Bei normalen Flüssigkeiten genügt die Angabe einer einzigen Größe, nämlich der „Viskosität". Bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten muß man dagegen die Fließkurven aufnehmen. Durch Anwendung elektrischer Meßprinzipien wurden zwei neue Rotationsviskosimeter und zwar das Kompensationsviskosimeter (für konstante Schubgeschwindigkeit) und das Induktionsmotorviskosimeter (für konstantes Drehmoment) entwickelt. Beide Apparate messen und registrieren automatisch und zeigen den Meßwert sofort an. Die elektrische Meßgröße läßt sich bei kontinuierlichem Durchfluß des Meßguts auch für Steuer- und

Regelzwecke verwenden, ebenso für Fernanzeigen während der Produktion. Zeitliche Änderung der Viskosität, z. B. bei Lösungsvorgängen, wird registriert. Durch Anwendung zweier auf verschiedene Temperatur gehaltener Geräte läßt sich der Temperaturkoeffizient selbsttätig ermitteln. Weitere Vorzüge sind hohe Temperaturkonstanz durch Flüssigkeitsthermostatisierung und geringer Flüssigkeitsbedarf.

K. Steiner (Dachau)

Schrader, A.-Düsseldorf, **Zusammenhang zwischen Ätzen von Stahlschliffen, Lackabdruck und übermikroskopischem Bild.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 309, 1952). (8 S.)

Lichtoptisch im auf- und durchfallenden Licht sind bei hoher Vergr. die im Elektronenmikroskop entstehenden Veränderungen am Lackabdruck für metallographische Gefügeuntersuchungen geprüft worden. Nach Elektronenbeugungs- und Röntgenaufnahmen bleiben am Abdruck beim Abziehen desselben vom Schliff Zementitteilchen hängen. In der ferritischen Grundmasse werden durch Salpetersäure die Ferritkristalle je nach der Orientierung verschieden angeätzt und nach Größe und Gestalt bestimmbar, doch hebt sich der Zementit bei perlitischem Gefüge kaum ab; gleichmäßiger ist die Ätzwirkung von Pikrinsäure, die die Zementitanordnung stets deutlich hervorhebt. Weitere Unterschiede der beiden Ätzmittel auf die Gefügeentwicklung führen zur Feststellung von Gestaltsunterschieden der Ferritkristalle und des Zementits zwischen Vergütungs- und Zwischenstufengefüge.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ruska, E.-Berlin, **Über den Aufbau einer elektronenoptischen Bank für Versuche und Demonstrationen.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 317, 1952). (12 S.)

Versuchsanordnung zu rascher Zusammenstellung elektronenoptischer Elemente (Elektronenstrahler, -linsen, -linsensysteme, -prismen, Objekthalter und Kammern) in verschiedener Kombination zur Untersuchung der Strahlengänge und gewisser Demonstrationen in der Elekronenoptik.

H. H. Pfeiffer (Bremen

v. Borries, B.-Düsseldorf, **Ein magnetostatisches Gebrauchs-Elektronenmikroskop für 60 kV Strahlspannung.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 329, 1952). (30 S.)

Beschreibung eines Geräts guter optischer Leistung, bequemer Arbeitsmöglichkeit, Ermöglichung von Stereo- und Beugungsaufnahmen, beschränkter Zahl der Elemente und überhaupt merklicher Senkung des technischen Aufwandes. Besondere Abschnitte handeln vom Strahlerzeuger, der Objektkammer, den permanentmagnetischen Linsen und den Schaltgeräten und der Vakuumanlage.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Baud, C. A.-Lyon, **Elektronenmikroskopische Studie der dichroitischen Silberfärbung tierischer Gewebe.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 369, 1952). (3 S.)

Elektronenmikroskopischer Nachweis von Protofibrillen als homogener Fäden von 200—300 Å Dicke in Parallelordnung zur Längsachse des Neuriten und von Interstitien gleicher Breite, sowie neben unregelmäßigen größeren von 100 Å messenden, in Ketten gereihten Ag-Teilchen, welche in den Interprotofibrillarräumen abgelagert sind (also Bestätigung indirekter Untersuchungen mit polarisiertem Licht). Der stärkere Dichroismus der marklosen Nervenfaser beruht auf deren Aufbau aus Protofibrillen zwischen engeren Zwischenräumen und der besseren Orientierung der Ag-Teilchen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Amstein, E. H. und B. A. Scott, **Die Messung der Teilchengrößenverteilung durch Sedimentation.** (J. Appl. Chem. **1**, 10, 1951). ($10^1/_2$ S.)

Verf. arbeiten nach der sog. Pipettenmethode. Die Wichtigkeit einer gleichmäßigen Verteilung wird besonders hervorgehoben und Teste für die Bestimmung der zweckmäßigen Verteilung, beruhend auf mikroskopischer Untersuchung, Beobachtung des rheologischen Verhaltens sowie qualitativer und quantitativer Sedimentation, werden beschrieben. Der Einfluß einer teilweisen Ausflockung auf die Sedimentationsergebnisse wird aufgezeigt. Es ergibt sich, daß unter der Voraussetzung einer vollständigen Dispersion eine 16-fache Änderung der Konzentration fester Körper bis zu einer Konzentration von 2 Volumenprozent keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse hat. Untersucht wurde kalzinierte Tonerde, hydratisierte Tonerde und Kohlepulver. Bei den Kokspulvern stimmen die durch Siebung und durch Schlämmen erhaltenen Werte gut überein. Die Methoden zur Darstellung der Meßergebnisse werden besprochen.

F. Peters (Hagen)

Hevesy, G. C.-Edinburgh, **Die Anwendung von radioaktiven Indikatoren in der Biochemie.** (J. Chem. Soc. **1951**, S. 1618). (22 S.)

Verf. gibt einen Überblick über einige wichtige Untersuchungen mit radioaktiven Isotopen: 1. Mit Hilfe von radioaktivem Na ist die Bestimmung der Extrazellularflüssigkeit im Organismus gelungen. Da das markierte Na sich gleichmäßig in der Extrazellularflüssigkeit und dem Blutplasma verteilt, ist mittels der Aktivitätsänderung und der Kenntnis der zirkulierenden Blutmenge diese Bestimmung möglich. Die Zeit, bis das Gleichgewicht zwischen Extrazellularflüssigkeit und Blutplasma eingetreten ist, hat sogar einigen diagnostischen Wert. Beim gesunden Menschen beträgt diese Zeit 45 Minuten. Bei Gefäßerkrankungen weicht diese Zeit wesentlich davon ab. 2. Weiterhin erlaubt das markierte Na eine Untersuchung des Verhaltens von Phasengrenzen. Dabei fand man, daß Na die Membran von Blutkörperchen leicht durchdringen kann. Dagegen steht aber die Tatsache, daß die Na-Konzentration im Plasma zehnmal höher ist als die im roten Blutkörperchen. Man nimmt daher eine Austausch-Permeabilität an, d. h. das Na wird in der Membran komplex gebunden, und durch die Brownsche Bewegung steht dieser Komplex einmal mit der Körperchenflüssigkeit und einmal mit dem Plasma in Berührung, wobei das Na abgegeben wird. Es werden also gleichviel Na-Ionen von innen nach außen wie von außen nach innen abgegeben, so daß also die jeweils außen und innen herrschende Konzentration konstant bleibt, gleichgültig, welches Konzentrationsverhältnis dabei besteht. 3. Mit markiertem P wurde zum ersten Mal die Aufbauzeit einer Substanz aus ihren Vorstufen bestimmt. Sie beträgt für Lecithin unter Anwendung von Glycerin-Phosphat als aktivierter Vorstufe 3,6 Stunden. 4. Mit schwerem Wasser wurde die Lebensdauer eines Wassermoleküls im Organismus mit 14 Tagen bestimmt, und der Gesamtwassergehalt des Körpers beim Menschen beträgt 64% des Körpergewichtes. 5. Mit Hilfe von markierten Phosphorverbindungen bestimmte, man den Ort der Synthese von Eigelbphosphatiden bei legenden Hennen. Es ergab sich folgender Syntheseweg: Plasmaphosphat, Leberphosphat, Leberphosphatid, Plasmaphosphatid, Eierstockphosphatid, Eigelbphosphatid. 6. Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Nucleinsäurebildung: Im bestrahlten Tumor wird die Nucleinsäurebildung um 1% gesenkt. Eine chemische Analyse erlaubt dabei keine exakte Angabe mehr. Erst durch die Einführung von radioaktiven Isotopen wurde eine

genaue Untersuchung möglich. Ferner konnte man indirekte Bestrahlungswirkungen feststellen; der bestrahlte Tumor gibt Substanzen in den Kreislauf ab, die bei einem zweiten unbestrahlten Tumor ebenfalls die Nucleinsäurebildung hemmen. 7. Die zirkulierende Blutmenge bestimmt man, indem man eine bestimmte Blutmenge mit radioaktiver Substanz versetzt, diese Menge injiziert, und dann nach einiger Zeit wiederum die Aktivität bestimmt. Mit Hilfe der Aktivitätsveränderung läßt sich dann leicht die zirkulierende Blutmenge bestimmen. 8. Markierter Kohlenstoff wird u. a. zur Untersuchung von stoffwechselhemmenden und stoffwechselbeschleunigenden Substanzen verwandt.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Mahl, H.-Mosbach/Baden, **Das Elektronenmikroskop in der Metallkunde.** (Metall **6**, 68, 1952) (4 S.)

Als wichtigste Verfahren für eine elektronenmikroskopische Oberflächenuntersuchung von Metallen werden das Lackabdruck-, das Oxydabdruck- und Matrizenabdruckverfahren und die Herstellung „gezielter" Aufnahmen beschrieben. Für die Untersuchung von Gefügen, Materialdeformationen, feinstbearbeiteten Oberflächen und Oberflächenschichten werden Anwendungsbeispiele gegeben. F. Peters (Hagen)

Frommm, H.-Mainz u. W. Hartung-Landau/Pf., **Messung des Schubmoduls zäher Flüssigkeiten.** (Technik **7**, 126, 1952) (4 S.)

Etwa vorhandene elastische Eigenschaften einer zähen Flüssigkeit lassen sich in einfachster Weise durch ein Stoffgesetz erfassen, bei dem die Formänderungen durch Newtonsches Fließen und Hookesche Elastizität überlagert werden. Zu ihrer Messung wurde ein Apparat gebaut, der aus einem ringförmigen Gefäß zur Aufnahme der Flüssigkeit und einem dazu konzentrischen, in die Flüssigkeit eintauchenden Schwingzylinder besteht. Versetzt man das Gefäß in schwingende Bewegung, so wird der Schwingzylinder infolge der Kopplung durch die Versuchsflüssigkeit im Spalt je nach Größe und Phase verschiedene Schwingungen ausführen. Die Auswertung dieser Schwingungen ergibt eine Bestimmungsmethode für den Schubmodul.

F. Peters (Hagen)

Jagemann, W.-Jena, **Apparatives zur Diasolyse.** (Chem.-Ing.-Techn. **23**, 294, 1951). (2 S.)

Mit der Diasolyse läßt sich die Gewinnung von Wirkstoffen aus Pflanzen oder tierischen Produkten bedeutend vereinfachen. Zur Diasolyse im Laboratoriumsmaßstab eignet sich besonders ein Diasolyseaufsatz, der nur einen etwas abgewandelten Mittelteil des Soxhletschen Extraktors darstellt und in jeden normalen Soxhletapparat eingesetzt werden kann. Die konstruktiven Einzelheiten werden eingehend besprochen. Für das halbtechnische und technische Arbeiten wird eine Diasolyseapparatur genau beschrieben. Zur Vorbehandlung des Ausgangsmaterials wird eine Vorextraktion empfohlen, wofür ebenfalls ein geeignetes Gerät angegeben wird.

W. Stamm (Frankfurt/M.)

Antweiler, H. J.-Bonn, **Lichtstarkes Meßverfahren für Sedimentations-, Elektrophorese- und Diffusionsversuche. Ein Gerät zur Messung der Diffusionskonstanten.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 284, 1952). (4 S.)

Durch ein Zusatzglied aus zwei gewinkelten gleichdicken Planparallelplatten werden mit einem Jamin-Interferometer senkrechte Interferenzstreifen erzeugt, so daß der Vorteil der ursprünglichen Jamin-Anordnung (große Lichtstärke) gegenüber den Doppelspaltinterferometern voll ausgenutzt werden kann.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Denffer, D. v., M. Behrens und A. Fischer-Gießen, **Papierelektrophoretische Trennung von Indolderivaten aus Pflanzenextrakten.** (Naturwiss. **39**, 258, 1952). (2 S.)

Die Versuche zeigen, daß die Kombination von H. Linsers chromatographischer Adsorptionsmethode mit der papierchromatographischen und vor allem mit der Papierelektrophorese sich zur Trennung pflanzeneigener Wuchsstoffe von Vorstufen der β-Indolessigsäure und anderer Indolkörper eignet und Zersetzungen durch Lichteinflüsse oder Oxydation vermeidbar sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wunderly, Ch. und A. Hässig-Zürich und Bern, **Die serologische Prüfung von Albumin in Albuminpräparat, Bluserum und Uroprotein.** (Naturwiss. **39**, 260, 1952). (1 S.)

Papierelektrophoretisch isolierte Subfraktionen des Albumin sind nach Dialyse und vorsichtigem Konzentrationsausgleich serologisch nach dem Ringpräzipitationstest geprüft und das Präzipitat spektrophotometrisch bestimmt worden; für die drei angegebenen Fälle ergibt sich mit den verschieden rasch wandernden Fraktionen ein unterschiedliche Präzipitation.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Wallenfels, K. und E. v. Pechmann-Tutzing, **Über die Trennung von Enzymgemischen durch Elektrophorese in Filtrierpapier.** (Angew. Chem. **63**, 44, 1951). (1 S.)

Der wäßrige Extrakt einer Pilzkultur, die zur technischen Darstellung von Enzympräparaten dient, kann mittels Elektrophorese in Amylase, Lipase, Phosphatase und Proteinase auffraktioniert werden. Diese Trennung war mit den bisherigen Mitteln kaum oder nur sehr schwer möglich. In einem m/30-Phosphatpuffer vom p_H 6,8 wandert die Proteinase zur Kathode, während die anderen drei Fermente zur Anode gehen. Die Lokalisation der Fermente auf dem Papierstreifen geschieht mittels Substanzlösung, auf die die Fermente spezifisch einwirken.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Addink, N. W. H.-Eindhoven, **Quantitative spektrochemische Analyse im Gleichstromkohlebogen.** (I. Recueil **70**, 155, 1951) (12 S.) (II. Recueil **70**, 168, 1951) ($13^1/_2$ S.)

Teil I Methode; Teil II Biologisches Material. Mögliche Wechselbeziehung zwischen dem Zinkgehalt der Leber und des Blutes und dem Krebsproblem.

I. Es wird eine allgemein anwendbare spektrochemische Analysenmethode ausgearbeitet, bei der das Untersuchungsmaterial im Gleichstrom-Kohlebogen vollständig verdampft wird. Die Schwierigkeiten der Methode sowie die Auswahl der Spektrallinien und möglicherweise auftretende Fehler werden diskutiert. Die Spektrallinien werden nach einem früher angegebenen Verfahren ausgewertet (N. W. H. Addink, Spektrochimica Acta **4**, 36 1950)

II. Halb quantitative Analysen zeigen, daß der größte Unterschied in der Blut- und Gewebezusammensetzung bei normalem und mit Tumoren befallenen Patienten auf das Zink entfällt. Man kann das Zink als Spurenelement betrachten, das von Proteinen benötigt wird. Quantitative Analysen ergaben, daß bei Patienten mit Tumoren der Zinkgehalt von Blut- und Lebergewebe höher liegt als bei normalen Patienten, wohingegen die hauptsächlichsten übrigen Elemente keine Unterschiede zeigen.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Casey, D. W. H. und S. Fordham, **Ein Ganzglaskalorimeter und die Verbrennungswärme von Äthylchlorid.** (J. Chem. Soc. Okt. **1951**, 2513). (3 S.)

Das beschriebene Kalorimeter wurde zur Bestimmung von Verbrennungswärmen von halogenhaltigen Gasen entwickelt (Genauigkeit ± 0,5%). Messungen an Äthylchlorid werden von der experimentellen (Verbrennung als trockene Mischung mit 90 Vol.-% Wasserstoff) und der theoretischen Seite unter Berücksichtigung älterer Untersuchungen diskutiert. Verbrennungswärme von Äthylchloriddampf: 341 ± 2,5 kcal/Mol bei 20° C.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Götte, H.-Mainz, **Die radioaktive Verseuchung und ihre Gefahren beim Arbeiten mit Radio-Indikatoren.** (Angew. Chem. **63**, 434, 1951). (3 S.)

Unter Verseuchung wird die Verschleppung von isotoper Substanz im Labor verstanden. Sie bildet eine Gefährdung für das Versuchspersonal und die Versuchsergebnisse. Es muß daher darauf geachtet werden, daß selbst die einfachsten Manipulationen mit peinlichster Sauberkeit durchgeführt werden. Effekte, wie Adsorption an Filterpapier und an den Wänden der Glassachen sowie Verflüchtigung durch Sublimation oder im Dampfstrahl, die man in der Makrochemie vernachlässigt, können die Versuchsergebnisse verfälschen. Bei dem Arbeiten mit verschiedenen Isotopen sind die Glassachen der einzelnen Untersuchungsreihen nicht auszutauschen! Das Reinigen der Glasgefäße nicht mit Seifenlösung vornehmen, da von ihr zurückbleibende Spuren viele Stoffe adsorbieren. Es wird Lauge oder Säure zur Verwendung empfohlen. Gereinigte Glasgefäße mit dem Zählrohr abtasten. Um die Verseuchung auf einem Minimum zu halten, ist das Isotopenlabor in drei Teile zu gliedern: 1. ein Raum, in dem sämtliche Vorratslösungen aufbewahrt werden und in dem guter Bleischutz und ein gut abziehender Abzug vorhanden sein müssen. 2. Das eigentliche Indikatorlabor und 3. das Meßzimmer. Glassachen der einzelnen Räume dürfen nicht ausgetauscht werden. Ebenso soll während eines Versuchs das Personal nicht in verschiedenen Räumen tätig sein. — Die Verseuchung mit stabilen Isotopen ist weniger gefährlich, da fremde Isotope im Massenspektrographen sofort als solche erkannt werden. Weiter muß die Menge der gleichen Atomart, um das Ergebnis zu stören, wesentlich größer sein, als es bei der radioaktiven Verseuchung der Fall ist.

W. Stamm (Frankfurt/M.)

Krijgsman, C.-Heerlen, **Versuchs- und Betriebsergebnisse mit Hydrozyklonen.** (Chem.-Ing.-Technik **23**, 540, 1951). (2½ S.)

Der zum Abtrennen von Feststoffen aus Schlämmen dienende Hydrozyklon (entwickelt in der Aufbereitungsabteilung der Zentral-Prüfstation der Staatsminen der Niederlande, 1939) besteht aus einem rotierenden, senkrecht mit der Verjüngung nach unten aufgestellten Konus, in den die Trübe tangential unter Druck von oben eingeführt wird; durch ein am Boden befindliches Austragventil werden die Feststoffe, die durch die auftretenden Zentrifugalkräfte aus dem Strom ausgeschleudert werden, ausgetragen; die geklärte Flüssigkeit steigt in der Mitte des Konus nach oben und gelangt durch eine Überlauföffnung nach außen. Die im Zyklon auftretende Fliehkraft übertrifft die Schwerkraft um einen Faktor > 1000. Es werden Betriebs- und Laboratoriumswerte für diese Hydrozyklone als Eindicker in der Stärkeindustrie (Vorteile gegenüber Spitzkästen mit Lamellen und gegenüber zweistufigem Zentrifugieren), als Klassierer (Konzentrierer) von hochviskosen Flüssigkeiten, insbesondere von Suspensionen thixotroper Natur, wie Kalkmilch oder zur Zementherstellung dienenden Kreide- und Tonaufschlämmungen und als Waschapparate für Erzaufbereitungsanlagen angegeben; schließlich wird noch die bereits gelungene Trennung der beiden Komponenten des Sylvinits, Steinsalz und Kaliumchlorid, erwähnt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Mittag, C.-Köln-Sülz, **Fortschritte bei der Prallzerkleinerung in den Vereinigten Staaten von Amerika.** (Z. VDI **94**, 365, 1952). (3 S.)

Seit Mitte der dreißiger Jahre gingen in Amerika die Bemühungen um eine wirtschaftlichere Gestaltung der Zerkleinerungsvorgänge in Brechern in zwei Richtungen: Es wurden Prallbrecher mit einem Rotor und mit zwei gegenläufig arbeitenden Rotoren entwickelt, deren Arbeitsweise und Anwendung kurz geschildert wird. Besonders das Doppelrollen-Prallzerkleinerungsprinzip hat sich bewährt und in der Praxis durchgesetzt.

F. Peters (Hagen)

Bond, F. C.-Milwaukee, **Die dritte Theorie der Zerkleinerung.** (Mining Engineering Mai **1952**, 484). (11 S.)

Die Arbeit stellt eine theoretisch-mathematische Betrachtung der Zerkleinerungsvorgänge dar unter der Annahme, daß die erforderliche Gesamtarbeitsleistung in umgekehrter Beziehung zur Quadratwurzel der produzierten Teilchen steht. Eine Tabelle von 559 Prüfungsergebnissen an 144 verschiedenen Materialien ist beigegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Pollak, A.-Kohden bei Nidda, **Nichtionogene Emulgatoren in der Industriereinigung.** (Metalloberfläche A **6**, 79, 1952.) (1½ S.)

Kurze Übersicht über technisch verwertbare, öl- und wasserlösliche Produkte, die zu Reinigungszwecken Verwendung finden können. Bei der überwiegenden Mehrzahl handelt es sich um Kondensationsprodukte organischer Verbindungen wie Alkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, Amide und Amine mit Äthylenoxyd. Durch die Menge des Äthylenoxyds lassen sich die Eigenschaften von Öllöslichkeit bis zur Wasserlöslichkeit variieren. Für besondere Zwecke werden die nichtionogenen Reiniger mit ionogenen, z. B. sulfonierten Produkten, kombiniert. Die nichtiongenen Reinigungsmittel werden auch vielfach als Emulgatoren in wässrigen, zu Reinigungszwecken dienenden Emulsionen hochsiedender organischer Lösungsmittel verwendet. Nichtionogene Emulgatoren finden auf den Gebieten der sauren Reinigung in gleicher Weise wie auf dem Gebiete der alkalischen Reinigung Anwendung.

F. Peters (Hagen)

Gründer, W.-Belgrad und B. Bunji-Zvecan (Jugoslavien), **Ein Beitrag zur Flotation kaolinreicher Blei-Zinkerze.** (Erzmetall **5**, 182, 1952). (3 S.)

Die Verf. setzen mit vorliegender Arbeit ihre Schriftenreihe über schwierig zu flotierende Blei-Zinkerze fort (1. Mitt.: Erzmetall **4**, 341, 1951). — Es zeigte sich bei Versuchen in einer Flotationsanlage, daß mit steigendem Kaolinanteil im Fördergut der Bleianteil im Abgang der Bleiflotationsmaschine größer und dementsprechend das Bleiausbringen kleiner wird. Eine feinere Mahlung des Bleizinkerzes unter 0,15 mm brachte eine Verbesserung. Jedoch muß auch der hohe Kaolinanteil, von 10—20%, der in der hochviskosen Trübe die Sulfidteilchen am Aufschwimmen hindert, vor der Flotation abgetrennt werden. Dies wird durch Ausschlämmen des Kaolins aus dem zur Läuterung gewählten Rechen-

klassieren erreicht. Mitgerissene Bleisulfidteilchen werden in Schlammflotationszellen abgetrennt. Der gewaschene Klassiererrücklauf wird in Kugelfallmühlen in Korngrößen unter 0,15 mm zermahlen. Durch diese Abänderungen konnte das Bleiausbringen von 68% auf 76% gesteigert werden.

F. Peters (Hagen)

Sauermann, W.-Münster, **Gasreinigung durch Sackfilter und Zyklone.** (Erzmetall **5**, 185, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Erläuerung der Arbeitsweise und der konstruktiven Ausführung von Sackfiltern, die den Staub durch Filtertücher zurückhalten, und von Zyklonen, bei denen der Gewichtsunterschied zwischen Gas und Festteilen und die darauf beruhende unterschiedliche Zentrifugalkraft zur Trennung ausgenutzt wird. Zu den Zentrifugalabscheidern gehören auch die Staubzentrifugen oder die rotierenden Zyklone. Bei diesen läßt man die Zyklonwandung so schnell rotieren, daß die auf das Staubkorn wirkende Zentrifugalkraft dessen Eigengewicht überwiegt, so daß es sich an die Wandung anlegt.

F. Peters (Hagen)

Meldau, R.-Harsewinkel, **Neue Erkenntnisse über Entstehung und Bekämpfung des Industriestaubes.** (VDI-Zeitschr. **93**, 895, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Bericht über die Staubtagung am 14./15. März 1951 in Gelsenkirchen, auf der u. a. folgende Themen behandelt wurden: „Eigenschaften und Beeinflussung der Aerosole", „Zum Verhalten von Staubwolken in der Atmosphäre", „Meßtechnische Beiträge zur Üblichkeit von Staubniederschlägen", „Ingenieuraufgaben bei Probenahme und Überwachung von industriellen Staubauswürfen innerhalb und außerhalb von Betrieben" und „Meßverfahren und Meßgeräte zur Staubgehaltsbestimmung in strömenden Gasen in Theorie und Praxis".

F. Peters (Hagen)

Sun, Shiou-Chuan-State College, Pa., **Charakteristik der Schaumbildung bei der Pine-Oil-Flotation.** (Mining Engineer **1952**, 65). (7 S.)

Es wird ein Schaummesser beschrieben, mit dessen Hilfe Volumen und Beständigkeit des Schaumes und Volumen der Luftblasen reproduzierbar gemessen werden können, und zwar für Schaumbildung durch eingepreßte und eingesaugte Luft und für Schaumbildung im Vakuum. Mit dieser Apparatur wird die Schaumfähigkeit und Schaumbeständigkeit einer großen Anzahl von Schäumern untersucht, wobei die Pine-Oils und deren Bestandteile besonders eingehend behandelt werden. Verf. geht dann auf die Chemie der Pine-Oils ein und untersucht deren Schaumfähigkeit in Abhängigkeit vom p_H, der Temperatur und der Konzentration.

E. Gruner, (Mettlach/Saar)

Riedl v. Leuenstern, H.-Recklinghausen, **Das Ultra-Resonanzsieb — ein neues Siebsystem.** (Erdöl und Kohle **5**, 98, 1952). ($2^1/_4$ S.)

Es wird eine verbesserte, dämpfungsfrei arbeitende Resonanz-Siebmaschine beschrieben, die einen zwangläufig, starr angetriebenen Schwinger vorstellt. Ein fester Kurbeltrieb setzt den Siebkasten, der als hin- und hergehende Masse anzusehen ist, in Bewegung. Während aber bei den alten Schwingsieben die Massenkräfte in den Kurbeltrieb abgeleitet wurden, werden sie beim Ultra-Resonanzsieb durch seitlich vom Siebkasten angeordnete Federn direkt aufgenommen und bei der Bewegungsumkehr wieder an den Siebkasten abgegeben, wobei die Antriebs-Drehzahl über der Resonanz-Drehzahl liegt. Die Federn sind aus oberflächlich verfestigtem Cr-V-Federstahl angefertigt und von berechenbarer Dauerhaftigkeit. Nach dem gleichen Prinzip werden auch Ultra-Resonanzförderrinnen gebaut, die sich für Förderung chemisch aggressiven, sehr heißen oder stark staubenden Materials eignen.

K. Steiner (Dachau)

Kirschbaum, E.-Karlsruhe, **Grundsätzliches und Neues über die Zerstäubungstrocknung.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 3, 1952). ($10^1/_4$ S.)

Es werden einige Bauarten von Zerstäubungstrocknern beschrieben, die entweder mit rotierender Krause-Scheibe oder mit Nieder- bzw. Hochdruckzerstäubern arbeiten und durch Verwendung mechanischer Abscheider, pneumatische Abscheidung des Trockenpulvers und Anwendung des Gleichstroms bei temperaturempfindlichem Gut gekennzeichnet sind. Zwecks Schonung des Trockengutes muß die Verweilzeit möglichst kurz bemessen sein, was durch die Abmessung der Teilchen bedingt ist. Wie Mikroaufnahmen bestätigen, ist deren absolute und relative Größe auch abhängig vom Druck der Zerstäubungsluft, von der Bauart der Düse und von den physikalischen Eigenschaften der Stoffe selbst. Aus der Teilchengröße wird die Verweilzeit, die Wärmeübergangszahl und die Oberfläche der zerstäubten Flüssigkeit berechnet. So günstig aber die physikalischen Grunderscheinungen bei der Zerstäubungstrocknung sind, so ungünstig stellt sich der Wärmeverbrauch, dessen Abhängigkeit von den wichtigsten Einflußgrößen rechnerisch dargelegt wird. Die Vorteile des Gegenstromprinzips lassen sich mit denjenigen des Gleichstroms vereinigen, wenn man ein neues Umluftverfahren anwendet, das in seinen Grundzügen erläutert wird. Seine praktische Verwirklichung wird vermutlich die Verwendung von Zerstäubungstrocknern steigern, da durch seine Anwendung der Wärmeverbrauch beträchtlich erniedrigt werden kann.

K. Steiner (Dachau)

Wicke, E.-Göttingen, Universität, und W. Brötz-Oberhausen-Holten, Ruhrchemie A. G., **Vorschlag für eine Nomenklatur von Verfahren, in denen gekörntes Gut von Gasen oder Flüssigkeiten durchströmt wird.** (Chem.-Ing.-Techn. **24**, 58, 1952). (2 S.)

Verfahren, bei denen gekörntes Gut, wie Katalysatoren, Wärme und Stoffüberträger sowie Kohlenstaub u. dgl. durch aufsteigende Gase oder Flüssigkeiten aufgewirbelt werden, faßt man in den USA unter der Bezeichnung „fluidized operations" zusammen. Für die verschiedenen amerikanischen Bezeichnungen von Zustandsbereichen werden deutsche Bezeichnungen vorgeschlagen und jenen in einer Tabelle gegenübergestellt.

K. Steiner (Dachau)

Brötz, W.-Oberhausen-Holten, Ruhrchemie A. G., **Grundlagen der Wirbelschichtverfahren.** (Chem.-Ing.-Techn. **24**, 60, 1952). (22 S.)

Es werden ein Überblick über das Verhalten von mit Gasen oder Flüssigkeiten aufgewirbelten, gekörnten Schüttgütern gegeben und entsprechende in einem Laboratoriumsapparate vorgenommene Versuche photographisch dargestellt. Inhomogenitäten, Strömungshindernisse und Ausdehnungsvorgänge in der Schicht ergeben interessante Effekte. Eigene Versuche und Literaturangaben ergeben Werte für die Größe des Druckabfalls in Wirbelschichten, die minimalen und maximalen Gasgeschwindigkeiten, bei denen eine Wirbelschicht noch beständig ist, und für die Ausdehnung der Schicht infolge Wirbelbewegung des gekörnten Gutes. Weitere

Angaben betreffen Viskosität in Wirbelschichten, Böschungswinkel, Stoff- und Wärmetransport, Abrieb des aufgewirbelten Kornmaterials, Erosion der Apparaturwandungen sowie chemische Umsetzungen in Wirbelschichten.

K. Steiner (Dachau)

Wicke, E. und K. Hedden-Göttingen (Universität, Inst. f. physikal. Chemie), **Strömungsformen und Wärmeübertragung in von Luft aufgewirbelten Schüttgutschichten.** (Chem.-Ing.-Techn. **24**, 82, 1952). (10 S.)

Aufströmungseigenschaften und hydrodynamische Zustände mit Luft aufgewirbelter Teilchenschichten werden untersucht. In Gasen gelingt eine homogene Aufströmung nur bei Teilchengrößen mit $d \sim 50\,\mu$, sofern für genügende Feinporigkeit des Aufströmbodens und Einstellung einer bestimmten Geschwindigkeit gesorgt wird. Mit Hilfe einer Modellvorstellung können charakteristische Erscheinungen — Kanal- und Blasenbildung sowie Stoßen — gedeutet werden. Eine Kennzahl wird zur Kennzeichnung der Inhomogenität entwickelt. Eine Versuchsanordnung und Methode für Messung des Wärmeübergangs mittels eines in die Strömung eingehängten Heizkörpers wird beschrieben. Meßergebnisse für das leere Rohr sowie für eine feste Schüttung und eine Wirbelschicht aus Glaskügelchen werden bekanntgegeben. Für die Wirbelschicht werden Wärmeübergangszahlen von 200 bis 230 (kcal/m²/h ° C) ermittelt. K. Steiner (Dachau)

Schaub, F.-Oberhausen-Holten, Ruhrchemie A.G., **Anwendung und Grenzen der Wirbelschichttechnik.** (Chem.-Ing.-Techn. **24**, 98, 1952). (6 S.)

Bei der technischen Durchführung des Wirbelschichtverfahrens spielen Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Wirbelzustands, zweckmäßiger Wärmeaustausch im Reaktionsbehälter, Staubentfernung aus dem Abgas, Feststofförderung u. dgl. eine gewisse Rolle. Bei der katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen zwecks Gewinnung von klopffestem Motorenkraftstoff kann man sich dieses Verfahrens mit Vorteil bedienen, nicht so sehr aber bei der Fischer-Tropsch-Synthese, bei der sich mancherlei Schwierigkeiten ergaben, vor allem durch Paraffin-Abscheidungen und dadurch bedingtes Zusammenkleben der Körner des Katalysators, wodurch ein befriedigender Wirbelzustand unterbunden wird. Auch bei verschiedenen anderen Prozessen wie beim Kalkbrennen, bei organisch-katalytischen Prozessen, bei der Vergasung von festen bzw. flüssigen Brennstoffen u. a. wurde die Wirbelschichttechnik angewendet. Sie ist dort kaum anwendbar, wo eine Feinzerkleinerung des Feststoffs in dem zur Erzielung eines Wirbelzustands erforderlichen Ausmaße nicht angängig ist, wo ein Zusammenbacken der Teilchen eintreten kann, ferner wenn eine weitgehende Gegenstromführung zwischen Gas und Feststoff oder zur Erzielung eines einheitlichen Produktes eine gleich lange Aufenthaltszeit des Feststoffes verlangt wird.

K. Steiner (Dachau)

Rumpf, H. und F. Kaiser-Augsburg, Alpine A. G. **Weiterentwicklung des Spiralwindsichters (Wirbelsichters).** (Chem.-Ing.-Techn. **24**, 129, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Der von der BASF entwickelte Spiralwindsichter wurde durch Einführung rotierender Wände und eine automatisch auf die Trenngrenze des Sichters eingestellte Nachsichtung für das Grobgut hinsichtlich Mengenleistung und Kraftbedarf verbessert. Es ergab sich Übereinstimmung zwischen theoretischer Vorausberechnung und tatsächlicher Trenngrenze, wodurch die Konstruktion beliebig großer Sichter ermöglicht wird. Die Trenngrenze eines Apparates ist wegen der Bindung an einwandfreie Strömungsbedingungen sowohl für Grobgut- als auch für Feingutsichtung etwa auf das Verhältnis 1:5 bis 1:7 begrenzt. Für stark ansetzende Stoffe wurde ein Weitkammersichter und für nicht ansetzende Massengüter eine Umluftausführung mit vertikaler Welle und innerer Feingutausscheidung ausgebildet.

K. Steiner (Dachau)

Dietz, K.-Frankfurt/Main, **Säurefeste Kitte.** (Werkstoffe und Korrosion **2**, 446, 1951). (2 S.)

Für Plattenverkleidungen wurden neue Kittmaterialien entwickelt, welche den konstruktionsmäßig vorliegenden Spannungsverhältnissen gerecht werden. Diese Kitte besitzen gleichzeitig eine verbesserte chemische und physikalische Widerstandsfähigkeit.

F. Peters (Hagen)

Blott, J. F. T., **Packung des Füllmaterials von Bitumen-Makadam-Straßendecken.** (J. Appl. Chem. **1**, 152, 1951). (7 S.)

Die Stabilität von Bitumen-Makadam-Straßendecken hängt hauptsächlich von der Stabilität der Gesteinsfüllung ab. Sie ändert sich auch nach der ursprünglichen Verdichtung durch Walzen unter der Beanspruchung durch den Straßenverkehr. Es werden die theoretischen Verhältnisse erörtert, unter denen Kugeln gleichen Durchmessers, in Horizontalschichten verschiedener Höhe gelagert, die dichtesten Packungen einzunehmen vermögen. Unter der Voraussetzung, daß ähnliche Verhältnisse auch in Bitumen-Makadam-Straßendecken bei verschiedener Gestaltung und Größe des Füllmaterials vorliegen, wird gefolgert, daß die Haltbarkeit einigermaßen entscheidend von der Verteilung des Füllmaterials beeinflußt wird, und daß bei steigender Dicke des Belags der Verteilungsgrad optimale Werte durchlaufen muß.

K. Steiner (Dachau)

Munden, D. L.-Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd., **Filtrieren und Reinigen großer Luftmengen** (unter besonderer Berücksichtigung elektrostatischer Reiniger). (J. Appl. Chem. **2**, 65, 1952). ($3^3/_4$ S.)

Es wird über Versuche berichtet, die mit dem Precipitron der Westinghouse Co. of America und einem abgeänderten Cottrell-Reiniger nach Hellyer u. Cleeves bei Reinigung künstlich mit Staub erfüllter Luft erzielt wurden. Die für diese Versuche verwendete Apparatur wird beschrieben. Bei einem Staubgehalt der untersuchten Luft von 0,1 bis 0,4 g pro 300 Kubikfuß und Vergleich mit anderen in der Industrie verwendeten Entstaubungsanlagen ergab sich, daß der Wirkungsgrad der elektrostatischen Filter 97—99% betrug, während er bei Glaswolle- oder Ölfiltern auf 30 bis 60% sank. K. Steiner (Dachau)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten auf Postscheckkonto: Kolloid-Gesellschaft e. V. Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 5 *September 1952*

Vereine und Tagungen

Eine Abteilung für angewandte Physik unter Leitung von Prof. Schardin wurde am Physikal. Institut der Universität Freiburg geschaffen.

In Bad Godesberg wurde die Bundesforschungsanstalt für Hauswirtschaft mit ERP-Mitteln eingerichtet.

In Aachen wurde am 31. Juli der Grundstein zum Neubau des Instituts für Verfahrenstechnik gelegt.

Das Anorgan. Chemische Institut der Technischen Hochschule Stuttgart wurde neu eingeweiht. Aus diesem Anlaß hielt dort die Gesellschaft Deutscher Chemiker ihre erste Vortragstagung ab.

Nach Mitteilungen des Auswärtigen Amtes hat die Amerikan. Regierung beschlossen, die durch den Verkauf überschüssigen Staatseigentums in einer Reihe von Ländern angesammelten beträchtlichen Guthaben zur Förderung des Auslandsstudiums bereitzustellen. Vor allem amer. Staatsbürgern sollen Mittel gegeben werden, um an deutschen Hochschulen zu studieren.

Der Verband deutscher Studentenschaften und der Verein deutscher Studentenwerke fordern eine Reform des Hochschulwesens. Von den 116000 Studierenden der westdeutschen Universitäten und Hochschulen erhalten nur 5,65% von Hause eine ausreichende Unterstützung.

Nach einem Bericht des Statist. Bundesamtes wird in der Medizin. Fakultät ein starker Rückgang, dagegen in den Wirtschaftswissenschaften ein starker Zugang verzeichnet. An den Techn. Hochschulen steigen die Zahlen der Studierenden für Bauingenieurwesen, Maschinenbau, Elektrotechnik und Berg- und Hüttenwesen.

Am 23. Mai fand in Gießen die diesjährige Tagung und Mitgliederversammlung der Deutschen Gesellschaft für Lackforschung statt.

Vom 4. bis 9. Sept. 1952 fand in Oxford der Internationale Kongreß für Analytische Chemie statt. Auskünfte erteilt R. C. Chirnside, Esq. FRIC Hon. Sekretary, The General Electric Co. Ltd. Wembley, Middlesex, England.

Vom 24. bis 27. Sept. 1952 findet im Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem eine zweite Rheologentagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft statt.

Vom 25. bis 27. Sept. 1952 findet die diesjährige Tagung der Gesellschaft für Physiologische Chemie in Hamburg statt.

Vom 28. 9. bis 4. 10. 1952 findet in der Universität Berlin-Charlottenburg die Tagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften statt.

Der Verband der Chemischen Industrie e. V. begeht am 3. 10. 1952 sein 75jähriges Verbandsjubiläum, bei dem u. a. Prof. Heisenberg einen Festvortrag über „Die Beziehungen zwischen Physik und Chemie in den letzten 75 Jahren" halten wird.

Die Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft hält ihre diesjährige Tagung vom 6. bis 10. 10. 1952 in Düsseldorf ab.

Die ordentliche Generalversammlung 1952 des Vereins Osterreichischer Chemiker findet in der Zeit vom 9. bis 12. Oktober in Graz statt. Hauptthema: Chemie und landwirtschaftliche Erzeugung". Anmeldungen zur Vortragstagung sind möglichst umgehend zu richten an die „Kongreßgeschäftsstelle des Vereins Österreichischer Chemiker, Halbärthgasse 5, Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität, Graz".

Vom 11. bis 19. Okt. 1952 findet die Kunststofftagung in Düsseldorf statt, verbunden mit einer Fachmesse und Leistungsschau.

Die nächste Jahreshauptversammlung der DECHEMA wird auf Einladung der Société de Chimie Industrielle in Paris stattfinden und zwar zusammen mit dem Congres Internationale und dem Salon de la Chimie vom 18. bis 29. Juni 1953.

In Oxford wird vom 26. bis 31. Juli 1953 der Second International Congreß on Rheology abgehalten. Der Organisator dieser Tagung ist Prof. Dr. G. W. Scott Blair, Reading, Universität.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Personalnachrichten

Direktor Prof. F. Patat, Basel, hat den Ruf auf den Lehrstuhl für chem. Technologie an der Techn. Hochschule Hannover angenommen.

Prof. Dr. G. Schikorr wurde an die Chemische Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart berufen, um dort ein Korrosionslaboratorium zu leiten.

Bergschuldozent Dr. H. Stach, Aachen, erhielt einen Ruf als o. Prof. für Organ. Chemie und Chemie der Kohlen an die Bergakademie Freiburg/Sa.

Prof. K. Kindler, Hamburg, wurde zum o. Prof. für Pharmazeutische Chemie ernannt.

Prof. K. Dimroth wurde als Nachfolger von Prof. Meerwein auf den Lehrstuhl für Chemie in Marburg berufen.

Prof. Dr. A. Rieche, Wolfen, erhielt einen Lehrauftrag für spezielle Organ. Chemie an der Universität Halle.

Doz. Dr. A. Hock, Forschungslabor der Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, erhielt einen Lehrauftrag für Ernährungsphysiologie an der Universität Mainz.

Dr. G. V. Schulz, Mainz, o. Prof. für Physikalische Chemie an der Universität Mainz, wurde zum deutschen Vertreter der Kommission für Makromolekeln in der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie gewählt.

Prof. Dr. W. Jost, Darmstadt, erhielt einen Ruf als o. Prof. für Physikalische Chemie nach Göttingen als Nachfolger von Arnold Eucken.

Dr.-Ing. W. Mannchen, chem. Leiter des Metallforschungslabor der IG.-Farben A. G., Aken/Elbe, derzeit an den Magnesitwerken Aken tätig, wurde zum Prof. und Direktor des neu zu schaffenden Physikal. Chem. Inst. der Bergakademie Freiburg/Sa. ernannt.

Dr. habil. K.-E. Schulte, München, bisher Privatdozent für pharmaz. und Lebensmittelchemie an der Universität München, wissenschaftl. Mitglied der deutschen Forschungsanst. für Lebensmittelchemie, wurde zum apl. Prof. an der Universität München ernannt.

Prof. Dr. P. Karrer, Zürich, Ordinarius für organ. Chemie und Vorstand des Chem. Inst. der Universität Zürich, Nobelpreisträger 1937, Ehrendoktor zahlreicher Universitäten, Ehrenmitglied der GDCh, wurde zum Ehrenmitglied der Max-Planck-Gesellschaft ernannt.

Prof. Dr. Dr. med. h. c. H. Hörlein, Wuppertal-Elberfeld, wurde der Dr. rer. nat. h. c. der Techn. Hochschule Darmstadt verliehen. Ferner wurde Prof. Hörlein zum Ehrenbürger der Medizin. Akademie Düsseldorf ernannt.

Prof. Dr. Erwin W. Müller, Berlin-Dahlem. wurde die Karl-Friedrich Gauß Medaille verliehen.

Neuanmeldungen

Prof. Dr. Max Tschapek, Institut de Suelos y Agrotechnica, Buenos Aires, Cervino 3101, Argentinien.

XV. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft

Kolloid-Tagung Köln 1951

Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 126

Herausgegeben von **Prof. Dr. Hans Erbring,** Vorsitzender der Kolloid-Ges. Köln/Rhein

Der Band enthält sämtliche in der »Kolloid-Zeitschrift« veröffentlichten Referate, angemeldeten Vorträge und Diskussionen der 15. Hauptversammlung (2. Nachkriegstagung) der Kolloid-Gesellschaft in Köln am 29. und 30. September 1951

IV, 228 Seiten mit 177 Abbildungen, 1952 - Preis: brosch. DM 30,–

Frühere Verhandlungs- und Tagungsberichte:

Neue Ergebnisse der Kolloid-Wissenschaft

Vorträge und Diskussionen der 14. Tagung der Kolloid-Gesellschaft, Wiesbaden, vom 15.-17. Oktober 1949

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. H. Müller,** Marburg/Lahn

IV, 184 Seiten mit 156 Abbildungen, 1950, Kart. DM 24,–

(Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 115)

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

Vorträge und Diskussionen der Diskussionstagung Marburg/Lahn, 16. und 17. Mai 1950

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. H. Müller,** Marburg/Lahn

IV, 198 Seiten mit 162 Abbildungen, 1951. Preis kart. DM 24,–

(Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 120)

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**
Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Die reiche Erfahrung des Verfassers auf dem Fluor-Gebiet kommt in dieser kritisch geschriebenen Monographie vorteilhaft zur Geltung. Es ist eine Darstellung entstanden, welche für den wissenschaftlich wie für den technisch interessierten Organiker von großem Wert ist.

Angewandte Chemie

Diese wertvolle Zusammenfassung mit umfangreichem Patent- und Schrifttumsverzeichnis der wichtigsten Ergebnisse der Chemie organischer Fluorverbindungen und ihrer technischen Anwendungen, gibt einen knappen, aber erschöpfenden Überblick über ein neues Gebiet.

VDI-Zeitschrift

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Preis brosch.: DM 17,50, geb.: DM 19,50

Durch die Herausgabe des vorliegenden Bandes hat die Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" eine wertvolle Bereicherung erfahren.

Chemisches Zentralblatt

Der vorliegende Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" ist von einem seit langen auf dem Gebiet der künstlichen Fasern anerkannten Fachmann geschrieben, und sein Inhalt ist für jeden, der sich über die Entwicklung dieses Industriezweiges in den letzten fünfzehn Jahren näher orientieren will, gut geeignet.

Chemische Technik

Es ist dem Verfasser gelungen, auf engstem Raum einen guten Durchschnitt zu geben.

Textil-Praxis

Für jeden Fachmann, der sich mit Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Meliand Textilberichte

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

NOV 1 4 1952 FILED IN STACKS

Soeben erschien:

Einführung in die Stöchiometrie

Von

Dr. Paul Nylen
Professor d. Techn. Hochschule
Stockholm

Dr. Nils Wigren
Rektor d. Staatl. Gymnasiums
Visby

5. und 6. durchgesehene und vermehrte Auflage

XII, 218 Seiten, 2 Abb, mit 535 Aufgaben und Lösungen
mit einsteckbarer vierstelliger Logarithmentafel (1952).
Preis: Karton. DM 12,—

Endlich ist der bewährte NYLEN-WIGREN in ergänzter und durchgearbeiteter Neuauflage wieder da!
Die sichere Beherrschung des stöchiometrischen Rechnens ist für das gesamte chemische Arbeiten unerläßlich. Hierzu will das Buch verhelfen, indem es den Anfänger in vorbildlich klarer und übersichtlicher Weise in die Begriffe und Gesetze chemischen Denkens und Handelns einführt, die behandelten Themen mit sorgfältig ausgewählten, wirklichkeitsnahen Fragestellungen und Beispielen erläutert, sowie deren rechnerische Lösung mit didaktisch notwendiger Ausführlichkeit und klarer Begründung und Erklärung aufzeigt.
Bei aller Ausführlichkeit und leichter Verständlichkeit hat das Buch durch knappe prägnante Ausdrucksweise die für eine moderne Einführung notwendige Kürze des Umfanges. Verschiedene Register und eine vierstellige Logarithmentafel sind für den praktischen Gebrauch besonders wertvoll. Sämtliche Termini technici, Abkürzungen und Zeichenerklärungen sind nach den derzeit gültigen typographischen Regeln dargestellt.

Aus dem Inhalt:

Atomgewichtstabelle — **Drei Grundgesetze der Stöchiometrie — Aufstellung chemischer Reaktionsformeln — Die quantitative Bedeutung der chemischen Formel — Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung — Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen — Die Gasgesetze;** Gasgemische, Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund der Gasgesetze, Thermische Dissoziation — **Das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen — Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente — Der Gehalt von Lösungen — Maßanalyse (Volumetrie);** Neutralisationsmethoden, Oxydations- und Reduktionsmethoden — **Osmotischer Druck;** Dampfdruckerniederung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniederung, Elektrolytische Dissoziation — **Elementaranalyse — Indirekte Analyse — Gasanalyse — Massenwirkungsgesetz;** Elektrolytische Dissoziation, Verteilungssatz — **Elektrochemie,** Faradays elektrolytisches Gesetz, Elektrolytische Leitfähigkeit, Überführungszahl, Elektrodenpotentiale — **Thermochemie,** Reaktionswärme bei konstantem Volumen, Reaktionswärme bei konstantem Druck, Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperaturänderung — Antworten und Anweisungen — Register für die Nummern gewählter Aufgaben — Stichwortverzeichnis — Vierstellige Logarithmentafel.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT